



Mesures, modélisation, prédiction des propriétés physico-chimiques dans les aliments à l'aide d'un modèle thermodynamique : application aux produits carnés et aux produits laitiers

Aïchatou Musavu-Ndob

► To cite this version:

Aïchatou Musavu-Ndob. Mesures, modélisation, prédiction des propriétés physico-chimiques dans les aliments à l'aide d'un modèle thermodynamique : application aux produits carnés et aux produits laitiers. Alimentation et Nutrition. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2016. Français. NNT : 2016CLF22682 . tel-01343380

HAL Id: tel-01343380

<https://theses.hal.science/tel-01343380>

Submitted on 8 Jul 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

N° D. U. 2682

UNIVERSITE D'Auvergne

ANNEE : 2016

***ECOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA VIE,
SANTÉ, AGRONOMIE, ENVIRONNEMENT***

N° d'ordre : 686

Thèse

Présentée à l'Université Blaise Pascal

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

(SPECIALITE: SCIENCES DES ALIMENTS)

Soutenue le 24 mars 2016

Aichatou MUSAVU NDOB

**Mesures, Modélisation, Prédiction des propriétés physico-chimiques
dans les aliments à l'aide d'un modèle thermodynamique
Application aux produits carnés et aux produits laitiers**

Devant le jury composés de :

Rapporteurs :

Mme. VIALETTE Michèle, Chef de service, Institut Pasteur Lille

M. DORNIER Manuel, Professeur, SupAgro, Montpellier

Examineurs :

Mme. MICHEL Valérie, Ingénieur de Recherche, ACTALIA, La Roche sur Foron

M. MIRADE Pierre-Sylvain, Chargé de Recherches, INRA UR QuaPA, Theix

M. MICHAUD Philippe, Professeur, Université Blaise Pascal, Clermont- Ferrand

Directeur de thèse :

M. LEBERT André, Professeur, Université Blaise Pascal, Clermont- Ferrand

Institut Pascal, Axe Génie des Procédés, Energétique et
Biosystèmes – Université Blaise Pascal – CNRS UMR 6602

A mon père

A ma mère

*« L'amour ne ressent aucun fardeau, se moque des difficultés,
tente ce qui est au dessus de ses forces et ne prétexte jamais l'impossible
parce qu'il croit que tout lui est permis, et que tout est possible. »*

Thomas A. Kempis

Remerciements

Ce travail s'est déroulé au sein de l'Axe GePEB à Institut Pascale de Clermont Ferrand. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Gilles Dussap, responsable de l'Axe GePEB, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à mon responsable de thèse Mr le Professeur André Lebert pour son encadrement de qualité. Ses précieux conseils, son appui, sa disponibilité et sa patience m'ont été d'une grande utilité tout au long de ces trois années de thèse.

Je remercie Madame Michèle Vialette, Chef de service à l'Institut Pasteur de Lille, et Monsieur Manuel Dornier, Professeur à SupAgro de Montpellier, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être rapporteurs de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent également à Madame Valérie Michel, Ingénieur de recherche à ACTALIA, Monsieur Pierre-Sylvain Mirade, Chargé de Recherches à l'INRA de Theix et Monsieur Philippe Michaud, Professeur à l'Université Blaise Pascal, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je voudrai remercier tous les membres du laboratoire, merci au personnel technique, merci à Beatrice pour sa disponibilité, merci aux enseignants, à tous mes collègues doctorants et aux stagiaires que j'ai eu l'occasion de côtoyer durant ses trois années. Un merci en particulier à Fatou et à Numidia qui m'ont encouragées et apporté leur soutien et durant les moments difficiles.

Merci à mes parents pour leur soutien incessant, inconditionnel et leurs prières, merci à mes frères et sœurs ainsi que tous mes proches qui m'ont soutenu au cours de cette thèse.

Merci !

Tables des matières

Table des matières

Remerciements	i
Tables des matières.....	iii
Tables des illustrations	ix
Liste des figures	xi
Liste des tableaux.....	xv
Nomenclature	xvi
Introduction	1
I : Etude bibliographique	9
I.1- Les principales propriétés physico-chimiques	11
I.1.1- Propriétés physico-chimiques et qualité des produits biologiques.....	12
I.1.1.1- L'activité de l'eau	12
I.1.1.2- Le pH	18
I.1.1.3- Action simultanée de plusieurs propriétés physicochimiques	21
I.1.1.4- Le potentiel d'oxydo-réduction	23
I.1.2- Modélisation semi-empirique des propriétés physico-chimiques	27
I.1.2.1- Le modèle de Rougier.....	28
I.1.2.2- Le modèle Wilson	28
I.2- Des grandeurs d'état thermodynamiques aux propriétés physico-chimiques des aliments.....	29
I.2.1- Rapides rappels de thermodynamique.....	29
I.2.2- Potentiel chimique, activité et coefficient d'activité	32
I.2.3- Fugacité d'un constituant d'un mélange gazeux	33
I.2.4- Solution idéale (Loi de Raoult)	34
I.2.5- Solution diluées (Loi de Henry)	34
I.2.6- Etat de référence	36
I.2.6.1- Etat de référence de l'eau	36
I.2.6.2- Etat de référence du soluté.....	36
I.2.7. Activités et propriétés physico-chimiques	38
I.3- Une approche thermodynamique pour prédire les propriétés physico-chimiques	42
I.3.1- Un bref rappel historique.....	42
I.3.2- La structure du modèle thermodynamique	46

I.3.2.1- Les interactions à prendre en compte	46
I.3.3- Le modèle Achard	47
I.3.3.1- Structuration du modèle Achard	47
I.3.3.2- Gestion des espèces chimiques	50
I.3.3.3- Décomposition en groupes fonctionnels	51
I.3.3.4- Avantages et inconvénients du modèle Achard	53
I.4- Application aux milieux biologiques	54
I.4.1- Application aux milieux simples	54
I.4.2- Intégration de milieux complexes dans le modèle thermodynamique	54
I.4.3- Conclusion sur l'utilisation du modèle de prédiction des propriétés physico-chimiques de milieux biologiques	56
I.5- Principe et structure d'un Réseau de Neurones.....	57
I.5.1- le neurone biologique	57
I.5.2- Le neurone formel	58
I.6- Conclusion.....	61
II : Matériels et Méthodes.....	63
II.1- Matériels	65
II.1.1- Les échantillons.....	65
II.1.2- Produits chimiques	65
II.1.3- Appareillage	67
II.1.3.1- le pH-mètre.....	67
II.1.3.2- l' a_w - mètre.....	69
II.1.3.3- La balance.....	70
II.2- Protocoles Expérimentaux	70
II.2.1- Détermination des isothermes de sorption	70
II.2.1.1- Préparation des échantillons	70
II.2.1.2. Etude de l'influence de la cuisson sur la variation de l' a_w	71
II.2.1.3- Mesure de l'activité de l'eau	72
II.2.1.4- Mesure de la teneur en eau	72
II.2.2- Détermination des courbes de titration	72
II.3- Caractérisation des fromages : Détermination des paramètres thermodynamiques.....	73

II.4- Logiciel de prédiction des caractéristiques physico-chimiques.....	76
II.4.1- Présentation du logiciel	76
II.4.2- Utilisation pour les produits carnés et les produits laitiers	77
II.4.3- Base d'apprentissage – Base de validation	78
II.5- Stratégie d'optimisation de la structure d'un réseau de neurones	81
III : Résultats et Discussion	89
III.1- Mises au point expérimentales	91
III.1.1- Mesures de l' a_w	91
III.1.2- Mesures du pH	92
III.1.3- Synthèse	92
III.2- Création d'une base de courbes de sorption et de titration.....	93
III.2.1- Les courbes de sorption	93
III.2.1.1- Influence de la température sur les courbes de sorption	94
III.2.1.2- Influence de l'ajout de sel sur les courbes de sorption.....	96
III.2.1.3- Etude préliminaire de l'effet d'une cuisson sur la viande de porc	97
III.2.2- Les courbes de titration.....	98
III.2.2.1- Effet de l'ajout d'acides organiques.....	98
III.2.2.2- Effet de l'ajout des sels et sels d'acides	100
III.3- Propriétés de sorption des fromages.....	102
III.3.1- Analyse des isothermes de sorption à l'aide du modèle GAB.....	102
III.3.2- chaleur de sorption.....	105
III.3.3- Théorie de compensation enthalpie-entropie.....	106
III.3.4- potentiel de surface	107
III.4- Application du modèle thermodynamique	109
III.4.1- Application aux produits carnés	109
III.4.2- Application aux produits laitiers.....	118
III.4.3 Conclusion partielle	122
III.5- Optimisation de la structure d'un réseau de neurones.....	122
III.5.1- Essais préliminaires	122
III.5.2- Applications	123
III.5.2.1- Cas du saumon	123
III.5.2.2- Cas du poulet.....	129
III.5.2.3- Cas de du cabillaud et de l'emmental	134

III.5.3 Conclusion partielle	138
Conclusion.....	141
Références bibliographiques	147
Annexes	160
Annexe I : Le modèle UNIFAC	161
ANNEXE II : EXPRESSION DE DEBYE-HÜCKEL POUR LES INTERACTIONS DE LONGUE PORTEE	164
ANNEXE III : EQUATIONS DE SOLVATATION	166
ANNEXE IV : LISTE DES GROUPES FONCTIONNELS	168
ANNEXE V : PARAMETRES D'INTERACTION ENTRE GROUPES FONCTIONNELS	170
ANNEXE VI : FONCTION DE TRANSFERT $a = f(n)$ UTILISEES DANS LES RESEAUX DE NEURONES	173
ANNEXE VII : POIDS ET BIAIS DES NEURONES DE LA COUCHE CACHEE ET DE LA COUCHE DE SORTIE DU RESEAU R 9-25-3* - CAS DU SAUMON	174
ANNEXE VIII : POIDS ET BIAIS DES NEURONES DE LA COUCHE CACHEE ET DE LA COUCHE DE SORTIE DU RESEAU R 9-26-3* - CAS DU POULET	175
ANNEXE IX: POIDS ET BIAIS DES NEURONES DE LA COUCHE CACHEE ET DE LA COUCHE DE SORTIE DU RESEAU R 9-35-3* - CAS DU CABILLAUD.....	176
ANNEXE X : POIDS ET BIAIS DES NEURONES DE LA COUCHE CACHEE ET DE LA COUCHE DE SORTIE DU RESEAU R 9-22-3* - CAS DE L'EMMENTAL	177

Tables des illustrations

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Approche de modélisation combinée (Adapté de Desnier-Lebert 2004).....	4
Figure 2 : Représentation schématique des relations entre transferts de chaleur et de matières et propriétés des produits	6
Figure 3 : Allure générale d'une isotherme de sorption (Rahman, 2007)	14
Figure 4 : Différents types d'isotherme selon la classification de Brunauer et al (1940)	15
Figure 5 : Diagramme de stabilité alimentaire en fonction de l'activité de l'eau (Rockland et Beuchat, 1987)	18
Figure 6 : Zones de pH de croissance de micro-organismes	20
Figure 7 : Proportions d'acides organiques dissociés en fonction du pH	20
Figure 8 : Effet interactif du pH et de l' a_w sur la croissance microbienne (Troller, 1987)....	22
Figure 9 : Règlement de bonnes pratiques de fabrication de la FDA régissant les exigences de traitement et la classification des aliments. (Johnston et Lin, 1987)	22
Figure 10 : Relation entre potentiel d'oxydo-réduction et croissance microbienne (Corpet, 2014).....	25
Figure 11 : diagramme d'oxydo-réduction de la myoglobine (Lagaude, 2013)	26
Figure 12 : Zones de validité des lois de Raoult et de Henry pour un mélange solvant + soluté. P_i pression partielle des constituants, x_i fraction molaire. (Desnier-Lebert ; 2004)...	35
Figure 13 : Les relations entre coefficient d'activité, potentiel standard d'oxydo-réduction et propriétés physico-chimiques (Touré, 2014)	41
Figure 14 : décomposition du propanol en groupes fonctionnels selon la version initiale du modèle UNIFAC ou la version Dortmund qui tient compte de la position primaire (p) secondaire (s) ou tertiaire (t) du groupement OH	44
Figure 15 : Structuration du modèle de Achard (1992)	48
Figure 16 : Structuration des données et fonctionnement du logiciel Multieq.....	50
Figure 17 : Détermination des espèces chimiques présentes dans un milieu	50
Figure 18 : Décomposition en groupes fonctionnels du 2-butanol et du saccharose	51
Figure 19 : Décomposition en groupes fonctionnels de l'acide butyrique.....	51
Figure 20 : Décomposition en groupes fonctionnels de la valine	52
Figure 21 : Structure d'un neurone	57
Figure 22 : Schéma classique de la sommation à seuil	58
Figure 23 : Schéma général d'une synapse	58
Figure 24 : Représentation du modèle d'un neurone formel.....	59
Figure 25 : Représentation d'un réseau de neurone multicouche.....	60
Figure 26 : Vue d'ensemble de l' a_w mètre	69
Figure 27 : Séchage de la viande au dessiccateur sous vide.....	71
Figure 28 : Isothermes de désorption de la viande de porc	91
Figure 29 : Courbe de titration de deux répétitions indépendantes de différentes viandes avec de l'HCl et du NaOH à 0.5M	93
Figure 30 : Isothermes de désorption de différents aliments à 25°C	94
Figure 31 : Isothermes de désorption du comté à différentes températures	95
Figure 32 : Isothermes de désorption de la viande de porc à différentes températures	95
Figure 33 : Isothermes de désorption de la viande de porc, marinée dans 50g/l de différents sels, à 25°C.....	96

Figure 34 : Isotherme de désorption de la viande de porc à différente concentration en NaCl, à 25°C.....	97
Figure 35 : Influence de la cuisson (60s à 90°C) sur les isothermes de sorption du porc.....	98
Figure 36 : Courbe de titration de la viande de porc en présence de différents acides organiques avec de l'HCl et du NaOH à 0.5M.....	99
Figure 37 : Influence de l'ajout d'un sel sur les courbes de titrations.....	100
Figure 38 : Effet de la nature du sel d'acide sur le pH.....	101
Figure 39 : Effet de la concentration en sel d'acide sur le pH	101
Figure 40 : Courbe de titration de l'emmental en présence lactate de potassium et acétate de potassium.....	102
Figure 41 : Chaleur isostérique de sorption et entropie des fromages à différentes teneurs en eau	106
Figure 42 : Relation linéaire entre l'enthalpie et l'entropie de désorption de l'eau dans les fromages	107
Figure 43 : Isotherme du potentiel de surface en fonction de l'activité de l'eau.....	108
Figure 44 : comparaison entre les courbes de titration de la viande de porc et celle de bœuf	110
Figure 45 : Comparaison des courbes de titration expérimentales et prédites de viande de porc en présence d'un acide organique	112
Figure 46 : Comparaison des courbes de titration expérimentales et prédites de chair de saumon en présence ou non d'acide.	112
Figure 47 : Comparaison des courbes de titration expérimentales et prédites de viande de porc en présence d'acide lactique.....	113
Figure 48 : Comparaison des isothermes de sorption expérimentales et prédites pour la viande de porc avec ou sans sel	114
Figure 49 : Comparaison des courbes de sorption expérimentales et prédites pour la viande de porc en présence de sel de nitrites ou nitrates.	114
Figure 50 : Comparaison entre les isothermes de sorption expérimentale et prédite pour la viande de poulet.	115
Figure 51 : Comparaison des courbes de sorption expérimentales et prédites pour la viande de porc avec sel.	115
Figure 52 : Comparaison des courbes de titration expérimentales et prédites de chair de cabillaud en présence ou non d'acide.....	116
Figure 53 : Comparaison de l'isotherme de sorption expérimentale et prédite de chair de cabillaud.....	117
Figure 54 : Comparaison des isothermes de sorption expérimentales et prédites de chair de saumon en présence ou non de sel.	117
Figure 55 : Comparaison entre les isothermes de sorption expérimentales et prédites de chair de saumon pour une molécule sans acide gras pris en compte	118
Figure 56 : Comparaison des courbes de titration expérimentales et prédites du fromage frais en présence de d'acide lactique et de chlorure de sodium.	120
Figure 57 : Comparaison des courbes de titration expérimentales et prédites du Comté en présence de d'acide citrique et de chlorure de sodium.....	120
Figure 58 : Comparaison des courbes de titration expérimentales et prédites du fromage frais en présence de lactate de sodium ou de lactate de potassium	121
Figure 59 - Comparaison des courbes de sorption expérimentales et prédites du fromage frais en présence de chlorure de sodium.....	121

Figure 60 : Evolution du coefficient de détermination R^2 en fonction du nombre de neurones de la couche cachée – Cas du saumon.....	124
Figure 61 : Evolution du coefficient de détermination R^2 en fonction du nombre de neurones de la couche cachée – Cas du saumon.....	124
Figure 62 : Evolution du coefficient de détermination ajusté R_{adj2} en fonction du nombre de neurones de la couche cachée – Cas du saumon	125
Figure 63 : Comparaison des prédictions – sur la base d'apprentissage – du réseau R 9-25-3* avec celles du R-25-3 [#] - Cas du saumon.....	127
Figure 64 : Comparaison entre pH calculé par le modèle Multieq et pH prédit par le réseau R 9-25-3* sur les données de la base de validation – Cas du saumon.....	128
Figure 65 : Comparaison entre a_w calculée par le modèle Multieq et a_w prédite par le réseau R 9-25-3* sur les données de la base de validation – Cas du saumon.....	128
Figure 66 : Comparaison entre la force ionique calculée par le modèle Multieq et la force ionique prédite par le réseau R 9-25-3* sur les données de la base de validation – Cas du saumon	129
Figure 67 : Evolution du coefficient de détermination R^2 en fonction du nombre de neurones de la couche cachée – Cas du poulet	130
Figure 68 : Evolution du coefficient de détermination ajusté R_{adj2} en fonction du nombre de neurones de la couche cachée – Cas du poulet.....	131
Figure 69 : Comparaison des prédictions – sur la base d'apprentissage – du réseau R 9-40-3* avec celles du R 9-40-3 [#] – Cas du poulet	132
Figure 70 : Comparaison entre pH calculé par le modèle Multieq et le pH prédit par le réseau de neurones R 9-26-3* sur les données de la base de validation – Cas du poulet	133
Figure 71 : Comparaison entre a_w calculée par le modèle Multieq et a_w prédite par le réseau de neurones R 9-26-3* sur les données de la base de validation – Cas du poulet.....	133
Figure 72 : Comparaison entre la force ionique calculée par le modèle Multieq et la force ionique prédite par le réseau R 9-40-3* sur les données de la base de validation – Cas du poulet.....	134
Figure 73 : Evolution du coefficient de détermination ajusté R_{adj2} en fonction du nombre de neurones de la couche cachée – Cas du cabillaud.....	135
Figure 74 : Evolution du coefficient de détermination ajusté R_{adj2} en fonction du nombre de neurones de la couche cachée – Cas de l'emmental.....	135
Figure 75 : Comparaison entre pH calculé par le modèle Multieq et pH prédit par le réseau R 9-35-3* sur les données de la base de validation – Cas du cabillaud	136
Figure 76 : Comparaison entre a_w calculée par le modèle Multieq et a_w prédite par le réseau R 9-35-3* sur les données de la base de validation – Cas du cabillaud	136
Figure 77 : Comparaison entre force ionique calculée par le modèle Multieq et force ionique prédite par le réseau R 9-35-3* sur les données de la base de validation – Cas du cabillaud	136
Figure 78 : Comparaison entre pH calculé par le modèle Multieq et pH prédit par le réseau R 9-35-3* sur les données de la base de validation – Cas de l'emmental.....	137
Figure 79 : Comparaison entre a_w calculée par le modèle Multieq et a_w prédite par le réseau R 9-35-3* sur les données de la base de validation – Cas de l'emmental.....	137
Figure 80 : Comparaison entre force ionique calculée par le modèle Multieq et force ionique prédite par le réseau R 9-35-3* sur les données de la base de validation – Cas de l'emmental	137

<i>Figure 81 : Comparaison entre pH calculé par le modèle Multieq et pH prédit par le réseau R 19-19-3 sur les données de la base de validation – Cas du porc</i>	<i>139</i>
<i>Figure 82 : Comparaison entre a_w calculée par le modèle Multieq et a_w prédite par le réseau R 9-19-3 sur les données de la base de validation – Cas du porc</i>	<i>139</i>

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Principaux modèles d'ajustement des isothermes de sorption.....	15
Tableau 2 : Méthodes de détermination d'isotherme de sorption (Rahman, 2007)	17
Tableau 3 : Evolution du Eh du milieu au cours de la croissance de micro-organismes selon leur type respiratoire (Ebel, 2012).....	25
Tableau 4 : Liste des produits et leur référence	66
Tableau 5 : Tableau récapitulatif des expérimentations faites pour les courbes de sorption.	66
Tableau 6 : Tableau récapitulatif des expérimentations faites pour les courbes de titration.	67
Tableau 7 : caractéristique de pH mètre	68
Tableau 8 : Caractéristique de la sonde de pH.....	68
Tableau 9 : Concentration en NaCl et KCl pour l'étalonnage de l' a_w -mètre	70
Tableau 10 : Liste des équations utilisées pour le calcul des paramètres thermodynamiques	75
Tableau 11 : Composition pour 100g de différentes viandes fraîches	79
Tableau 12 : Composition moyenne de 100g des quatre fromages étudiés.....	80
Tableau 13 : Plage de variation des différentes entrées – Cas du saumon (734 cinétiques de 100 points).....	84
Tableau 14 : Plage de variation des différentes entrées – Cas du Poulet (977 cinétiques de 100 points).....	85
Tableau 15 : Plage de variation des différentes entrées – Cas de l'emmental (463 cinétiques de 100 points)	86
Tableau 16 : Plage de variation des différentes entrées – Cas du cabillaud (479 cinétiques de 100 points).....	87
Tableau 17 : Paramètres calculés des isothermes de désorption par différentes équations.	103
Tableau 18 : Paramètres GAB décrivant l'enthalpie et l'entropie de sorption de l'eau dans les fromages.....	103
Tableau 19 : Exemple de la composition nutritionnelle de viandes de bœuf et de porc 100g (FAO 2007)	110
Tableau 20 : Description des molécules fictives des différentes viandes	111
Tableau 21 : Description des molécules fictives des différents fromages	119
Tableau 22 : Comparaison sur les données de la base de validation du réseau R 9-25-3 [*] et du réseau R 9-25-3 [#] – Cas du saumon	129
Tableau 23 : Comparaison sur les données de la base de validation des réseaux de neurones R 9-26-3 [*] et R 9-26-3 [#] – Cas du poulet.....	134
Tableau 24 : Indicateurs sur les données de la base de validation des réseaux de neurones R 9-35-3 [*] et R 9-22-3 [*] – Cas du cabillaud et de l'emmental	138

Nomenclature

Notation

a_i	Activité de l'espèce i
a_{ij}	Paramètre d'interaction entre i et j
a_{mn}	Paramètres d'interactions énergétiques (K)
a_w	Activité de l'eau
C	Concentration
c_i	Concentration molaire du constituant i (mole/l d'eau)
E_h	Potentiel d'oxydo-réduction (V)
e_i	Grandeur molaire partielle
E_m	Potentiel redox mesuré par rapport à l'électrode de référence (V)
E_r	Potentiel de l'électrode de référence exprimé par rapport à l'électrode à hydrogène (V)
F	Energie de Helmholtz
f_i	Fugacité
G	Energie libre de Gibbs (cal)
g_E	L'enthalpie libre en excès
H	Enthalpie (kJ/mol)
H_1	Enthalpie molaire des molécules adsorbées dans la monocouche (kJ/mol)
H_L	Enthalpie molaire de condensation de l'eau liquide (kJ/mol)
H_m	Enthalpie molaire des molécules adsorbées dans la multicouche (kJ/mol)
m	Molalité (mole/kg d'eau)
n	Nombre de moles
P	Pression (atm)
pH	Potentiel Hydrogène
pI	Point isoélectrique
pKa	Constante de dissociation de l'acide
Q_k	Paramètres de surface de Van der Waals
Q_{st}	Chaleur isostérique de désorption
q_{st}	Chaleur isostérique nette de désorption
R	Constante des gaz parfait (cal/mole K)
R_2	Coefficient de détermination
R_k	Paramètres de volume Van der Waals
S	Entropie
T	Température (K ou °C)
T_β	Température isocinétique (K)

T_{hm}	Moyenne harmonique des températures
U	Energie interne totale
u_{ij}	Energies d'interactions entre i et j (cal/mole)
upH	Unité pH
V	Volume (L)
X	Teneur en eau (kg d'eau/kg de matière sèche)
x_i	Fraction molaire
X_{mG}	Teneur en eau de la monocouche obtenue par GAB (kg H ₂ O/kg MS)

Lettres grecques

Φ	Potentiel de surface (J/m ²)
γ_i	Coefficient d'activité, exprimé dans l'échelle des fractions molaires
γ_i^m	Coefficient d'activité, exprimé dans l'échelle des molalités (kg/mole)
μ_i	Potentiel chimique de i (cal/mole)
μ_i^∇	potentiel chimique de i dans l'état de référence
μ_i^0	Enthalpie libre de formation
Π	Pression osmotique (atm)

Abréviations

ac	Acide
ASOG	Analytical SOLution of Groups
COSMO RS	COnductor like Screening MOdel for Real Solvents
DM / MS	Dry Matter / Matières Sèches
FDA	Food and Drug Administration
GAB	Guggenheim, Anderson, de Boer
LR	Interaction de longue portée (long range)
MAP	Modified Atmosphere Packaging
Mb-Fe ⁺⁺	Myoglobine réduite
MbO ₂ -Fe ⁺⁺	Myoglobine oxygénée
NRTL	Non Random Two Liquid
ox	Elément oxydant
PMC	Perceptron multicouche
red	Elément réducteur

SCE	Somme des carrés des écarts
SR	Interaction de courte portée (short range)
UNIFAC	UNIquac Functional-group Activity Coefficients
UNIQUAC	UNIversal QUAsi Chemical
ULPDHS	Unifac-Larsen-Pitzer-Debye-Hückel-Solvation
VB	Viande de Bœuf
VP	Viande de Porc

Exposant

°	relatif à un corps pur dans un état standard
∇	relatif à un constituant dans un état de référence
∞	relatif à l'état infiniment dilué
*	relatif au réseau de neurone ayant les meilleures performances globales
#	relatif au réseau de neurone ayant les moins bonnes performances globales

Introduction

Les aliments et les milieux biologiques sont des systèmes très complexes qui peuvent contenir une grande variété de composants. L'eau est généralement la principale composante, et, il peut y avoir des composés tels que :

- des composés organiques (des sucres, des lipides et des acides organiques),
- des sels ou des électrolytes (des ions),
- des gaz dissous
- des macromolécules (des protéines, des polysaccharides et des polymères)
- des particules non dissoutes qui peuvent être solides ou semi-solides.

Lors de la transformation des aliments, les propriétés d'équilibre, caractérisées par des propriétés physico-chimiques comme le potentiel hydrogène (pH), l'activité de l'eau (a_w) ou le potentiel d'oxydo-réduction (E_h) sont considérées comme des propriétés de référence. Ces propriétés sont spécifiques, mesurables et elles peuvent être utilisées en Génie des Procédés pour contrôler ou réguler les procédés de transformation. Au cours d'un procédé, les conditions ambiantes peuvent varier en fonction du temps et/ou de l'espace dans l'aliment. Par conséquent, des phénomènes de diffusion (transfert d'eau ou de solutés) ainsi que des transferts de chaleur se produisent dans le produit ce qui indique que des gradients de température, de pH, d' a_w et d' E_h apparaissent dans l'aliment.

De nombreuses études visent à améliorer la qualité nutritionnelle des aliments en réduisant par exemple la teneur en sel, en sucre, en matière grasse ou en agent conservateur de ces derniers. Cela implique de reformuler certains procédés tout en gardant au mieux les bonnes qualités hygiéniques et organoleptiques. L'idéal pour les industriels serait d'avoir des outils de simulation efficaces permettant de réduire ces teneurs dans les produits transformés, mais aussi assurer une meilleure homogénéité de la production. L'objectif principal des chercheurs et ingénieurs en Génie des Procédés Alimentaires est de mettre en place ces outils de simulation qui permettront de décrire l'évolution spatiale et temporelle des propriétés physico-chimiques (température, pH a_w , E_h) dans un produit donné. La connaissance de ces propriétés est obligatoire pour décrire et comprendre les cinétiques (bio)chimiques ou microbiologiques qui se produisent dans un aliment ou à sa surface.

Une approche de modélisation combinée peut être utilisée pour prédire les différentes qualités d'un milieu alimentaire pendant un processus (**Figure 1**). En général, la plupart des variables peuvent être mesurées et, dans le meilleur des cas, il existe des moyens de les prévoir.

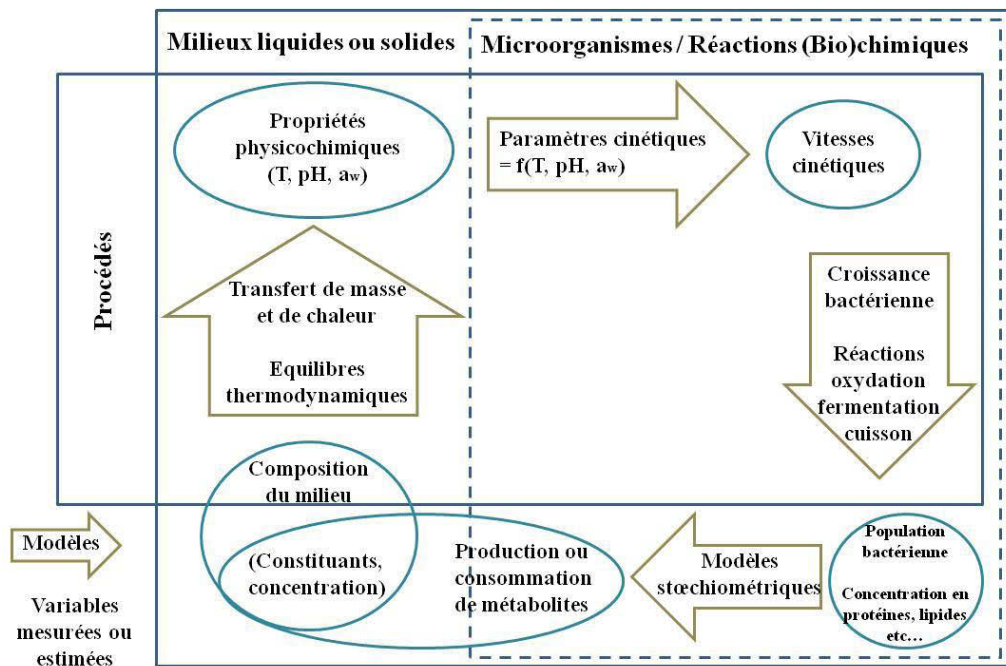


Figure 1 : Approche de modélisation combinée (Adapté de Desnier-Lebert 2004)

Ce schéma représente un aliment (milieu liquide ou solide) caractérisé par des propriétés physico-chimiques qui influencent des cinétiques de croissance microbienne, mais il est parfaitement identique en considérant des réactions biochimiques (oxydation des lipides, réaction enzymatique,...). Ces réactions doivent être décrites par des modèles de cinétiques dont les paramètres sont estimés en fonction des variables qui décrivent le milieu alimentaire (T , pH , a_w). Les modèles sont développés séparément afin de ne prendre en compte que certains aspects spécifiques du problème global. Par exemple, de nombreux modèles prédictifs bactériens existent et permettent de prédire les paramètres de croissance ou de décroissance bactériennes. En ce qui concerne le transfert de masse (eau ou solutés) dans le produit, la loi de Fick, avec une diffusivité variable, est principalement utilisée. Dans le cas du transfert de chaleur, l'équation de Fourier est un outil pratique même quand un coefficient de diffusivité thermique variable doit être pris en compte. Ainsi, le résultat de ces cinétiques est estimé (accroissement/décroissance de la population bactérienne ou variation de la concentration en différents éléments). En prenant le cas d'un accroissement de la population bactérienne, il en résulte une consommation et/ou une production de métabolites. Cette activité peut être représentée par des modèles stœchiométriques qui prennent en compte la conversion de la source de carbone et la source d'azote en produits du métabolisme de la bactérie. La composition du milieu est donc modifiée par l'activité des bactéries ainsi que par les transferts d'eau et de solutés.

Un tel schéma fait ressortir les interactions complexes qui existent entre différents domaines scientifiques. La prise en compte de l'effet des variables de commande des procédés sur les transferts de matière et de chaleur apporte des informations indispensables et supplémentaires sur l'évolution de la composition des aliments, ce qui permet de calculer les propriétés physico-chimiques qui influencent à leur tour la qualité sanitaire du produit fini. Cette approche globale a déjà prouvé son efficacité dans la prévision de la croissance de *Listeria innocua* à la surface d'un milieu de gélatine soumis à un séchage à l'air (Desnier-Lebert, 2004) ainsi que la croissance/décroissance de *Listeria monocytogenes* dans des lardons en présence de solutés tels que les sorbates de potassium ou avec une étape d'étuvage (Zuliani, 2005). Il est important pour l'ingénieur des procédés d'avoir suffisamment de moyens d'action afin d'avoir une grande maîtrise d'un processus de fabrication et limiter les défauts dans les produits transformés.

La simulation numérique est une méthode d'étude qui consiste à analyser un phénomène, un procédé ou le comportement d'un système au travers d'un modèle (Bimbenet et al., 2002). Alors que la modélisation consiste en l'établissement du modèle, la simulation utilise le modèle ayant un comportement semblable au système réel afin d'envisager de très nombreux scénarios dont la synthèse permet ensuite la prise de décision. Lors de la conception de nouveaux produits, la simulation doit être considérée comme une expérimentation c'est-à-dire comme un outil d'exploration de possibilités : Le terme d'expérimentation logicielle est parfois utilisé. L'utilisation d'ordinateurs permet alors de multiplier les études, d'enrichir les cas étudiés et parfois de bien décomposer les facteurs ayant des interactions fortes entre eux.

Cependant, est-il réellement possible de concevoir de nouveaux produits en faisant de la simulation numérique ? Quelles sont les connaissances nécessaires pour répondre positivement à cette question ? Pour décrire la transformation d'un produit agricole brut en un aliment plus ou moins complexe (**Figure 2**), il est nécessaire de décrire en fonction du temps et de l'espace :

➤ les transferts de chaleur et de matière (eau, sels, ...) qui se produisent entre le produit et son environnement ou à l'intérieur du produit. Ces transferts se traduisent par l'apparition de gradients de température, de teneur en eau et en solutés, donc par des modifications de la composition chimique en chaque point du produit. Ils sont caractérisés par des coefficients d'échange qui dépendent des conditions environnementales (température,

humidité relative, ...) et par des coefficients de diffusion qui dépendent des conditions physico-chimiques (température, activité de l'eau, pH, ...).

➤ les cinétiques chimiques, biochimiques ou microbiologiques qui ont lieu sur la surface ou dans le produit. Ces cinétiques induisent aussi des modifications locales de la composition chimique ;

➤ les modifications locales de composition chimique qui sont induites. Celles-ci se traduisent par des changements des potentiels chimiques des différentes espèces chimiques présentes, donc des activités (au sens thermodynamique) de celles-ci comme le pH et l' a_w . Or, de ces activités dépendent notamment les constantes de vitesse des cinétiques ou la disponibilité des solutés ;

➤ l'évolution des propriétés mécaniques, nutritionnelles, hygiéniques et sensorielles du produit en fonction des transferts et des cinétiques. Ces propriétés sont le résultat des évolutions décrites précédemment.

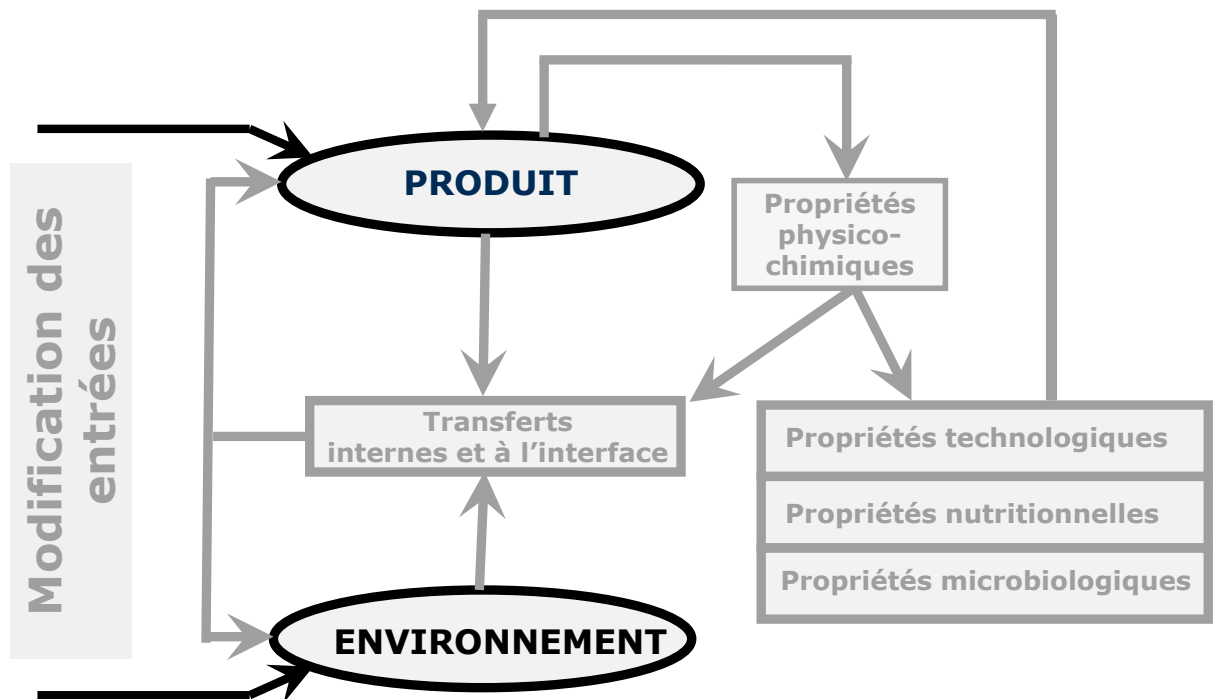


Figure 2 : Représentation schématique des relations entre transferts de chaleur et de matières et propriétés des produits

Le présent travail a pour objectif de montrer qu'il est possible de modéliser et de prédire certaines des propriétés physico-chimiques (pH, a_w et force ionique) pour des milieux alimentaires plus ou moins complexes contenant divers solutés. Le premier chapitre est une

étude bibliographique où sont présentés les propriétés physico-chimiques et leur intérêt dans les aliments et les systèmes biologiques. Ensuite, Les propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges sont détaillées ainsi que les différentes méthodes prédictives ou semi prédictives qui ont été développées pour représenter les propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges. Une vue d'ensemble des outils existants est effectuée avant de choisir le modèle le plus approprié pour ce travail.

Dans le deuxième chapitre on retrouve la méthodologie mise en œuvre pour réaliser l'ensemble des travaux de cette thèse puis les résultats sont présentés dans un troisième chapitre. La démarche est effectuée en trois étapes distinctes :

- Une première étape vise à mesurer des points de sorption et de titration, avec une bonne précision, pour des produits carnés et des produits laitiers. A ses produits sont rajoutés des teneurs variables en sels et/ou en acides organiques utilisés en industrie alimentaire. Ces mesures permettent de créer une base de courbes de sorption et de titration fiables qui servira de base au modèle thermodynamique.

- La deuxième étape consiste à prédire le pH, l' a_w et la force ionique à l'aide d'un modèle thermodynamique pour chacun des aliments étudiés. Cette étape passe par la création d'une molécule dite fictive à caractériser à partir de la composition des différentes molécules présentes dans les aliments. Le modèle de prédiction des propriétés thermodynamiques utilisé a été développé au laboratoire de Génie Chimique de l'université Blaise Pascal. L'objectif est de le valider sur des milieux alimentaires complexes en vérifiant l'adéquation entre les résultats des prédictions et les données expérimentales.

- Enfin, la troisième étape est de réaliser un modèle du modèle thermodynamique afin qu'il puisse être plus facilement intégré dans un simulateur de procédé. Pour ce faire, un réseau de neurones à apprentissage supervisé qui relie les données d'entrée (composition de l'aliment et des additifs) aux sorties (pH, a_w et force ionique) est construit à partir des données de prédiction obtenues à l'aide du modèle thermodynamique.

Pour finir, une conclusion sera faite sur l'étude réalisée et les principales perspectives seront présentées

I : Etude bibliographique

Dans ce chapitre, après avoir décrit les principales propriétés physico-chimiques des aliments, des rappels de thermodynamique permettront de faire le lien entre fonction d'état et propriété physico-chimiques. Le modèle de Achard (1992) sera présenté en détail avant de décrire la constitution d'un réseau de neurones

I.1- LES PRINCIPALES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Une propriété physico-chimique dans un système correspond à une mesure particulière de l'état du système à un instant donné et à un endroit donné (Rahman, 2009). Au cours d'un procédé alimentaire, les conditions ambiantes peuvent varier en fonction du temps ou de l'espace dans le produit. Par exemple, dans de nombreuses techniques de conservation, la température varie (refroidissement, cuisson, pasteurisation), le potentiel hydrogène (pH) diminue (acidification, fermentation), l'activité de l'eau (a_w) diminue (processus de séchage, addition de solutés) et le potentiel d'oxydo-réduction (E_h) diminue à mesure que l'aliment est transformé par des microorganismes. Ces propriétés physico-chimiques (pH, a_w , E_h) jouent, avec la température, un rôle central dans les domaines de la biotechnologie, des industries pharmaceutiques et alimentaires. En effet, elles permettent de décrire et de prédire aussi bien le comportement des microorganismes que les cinétiques chimiques et biochimiques qui se produisent dans les milieux biologiques liquides, gélifiés ou solides. Ces milieux contiennent majoritairement de l'eau qui constitue le solvant et de nombreux solutés qui peuvent être des molécules neutres (sucres ou les alcools), ou des électrolytes plus ou moins chargés (sels, acides, bases, acides aminés). Les propriétés physico-chimiques dépendent des différents solutés présents dans le milieu ainsi que de la concentration de ces solutés.

De manière générale, les procédés de conservation et de transformation modifient les propriétés physico-chimiques de façon positive ou négative. La compréhension des propriétés physico-chimiques est primordiale pour les ingénieurs et pour les scientifiques afin de les aider à résoudre des problèmes de transformation, de conservation, de stockage, de distribution et même de consommation des aliments. La simulation des procédés et leur optimisation nécessitent la connaissance des propriétés physico-chimiques des corps purs et des mélanges qui sont mis en œuvre (Touré, 2014). Ceci constitue le domaine d'étude de la thermodynamique appliquée qui permet, à partir de la représentation moléculaire des corps purs et des mélanges, de prédire les propriétés physico-chimiques tout en assurant la cohérence avec les données expérimentales.

I.1.1- PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET QUALITE DES PRODUITS BIOLOGIQUES

De nombreuses études portent sur la production d'aliments subissant moins de traitements et/ou contenant moins d'additifs ou de conservateurs. Si les bénéfices pour la santé du consommateur sont évidents (réduction des risques d'hypertension, de maladies cardio-vasculaires, du diabète et de l'obésité) il devient non seulement nécessaire d'adapter voire de modifier totalement les procédés actuels de transformation et de conservation mais aussi de vérifier que les propriétés organoleptiques, technologiques et sanitaires sont conservées. Les propriétés physico-chimiques des milieux biologiques (pH , a_w , E_h) sont déterminantes pour la conservation des produits alimentaires, le maintien de leurs qualités nutritionnelles et le développement de leur propriétés organoleptiques.

I.1.1.1- L'activité de l'eau

L'activité de l'eau (a_w) correspond au rapport entre la pression partielle de la vapeur d'eau d'un composé et la pression de la vapeur d'eau pure à la même température. Elle est aussi et surtout définie comme étant la disponibilité, et non la concentration, de l'eau d'un produit pour les réactions chimiques et le développement des micro-organismes (Van den Berg et Bruin 1981; Simatos 2002). Ce paramètre traduit les interactions de l'eau avec la matrice d'un aliment et il joue un rôle important pour la conservation de l'aliment. En effet, il a été clairement démontré que l'activité de l'eau d'un milieu est corrélée avec la dégradation de la stabilité alimentaire en raison de la croissance de micro-organismes (Scott, 1957). Les micro-organismes ont besoin d'eau « libre » pour les réactions biochimiques leur permettant de se développer, ainsi plus l'activité de l'eau est élevée, plus la quantité d'eau libre est importante et mieux ils se développent. L'eau étant le composé majoritaire de nombreuses denrées alimentaires, elle a un impact sur la texture de l'aliment. L'activité de l'eau de la majorité des aliments frais est comprise entre 0,970 et 0,996 (Chirife et Fontan, 1982) et, pour limiter sa disponibilité, on peut sécher le produit ou ajouter un soluté qui va fixer l'eau et la rendre non-disponible pour les micro-organismes. C'est le cas lors de processus de salaison des produits de charcuterie ou durant l'ajout de sucre dans les confitures. La plupart des procédés de transformation ou de conservation visent à abaisser l' a_w pour limiter la croissance de flores indésirables.

En prenant le cas de la technologie fromagère comme exemple, le salage est un procédé traditionnel de conservation. L'ajout de sel permet d'abaisser l' a_w , ce conservateur naturel joue un rôle important dans la sélection des microorganismes et par la suite des différentes flores pendant la fabrication et l'affinage des fromages. Cette sélection ne se limite pas à une protection sanitaire vis-à-vis des micro-organismes pathogènes ou d'altération, il concerne aussi les microflore d'intérêt technologique comme les bactéries lactiques et propioniques. Cependant, le salage est aussi une étape qui conditionne l'aspect et le goût du futur fromage. Le sel confère au fromage son aspect et une grande partie de son arôme, il solidifie la croûte et il a un effet régulateur des échanges entre la pâte et l'atmosphère. La modification de la nature ou de la concentration du sel au cours de la fabrication ou de la transformation du fromage affecte non seulement le pH mais aussi l' a_w du produit. Par conséquent, cette modification affecte ses propriétés fonctionnelles et de texture (Pastorino et al., 2003 ; Guinee et al., 2002), d'où l'importance pour les industriels de pouvoir prédire à l'avance les conséquences d'une modification de recette.

L'activité de l'eau est une propriété d'équilibre qui peut être utilisée pour évaluer la diffusion de l'eau au cours d'une transformation. Quand la surface d'un produit est exposée à des conditions d'écoulement de l'air, les caractéristiques de surface de l'aliment, à savoir, la teneur en eau et donc l' a_w de surface, sont modifiées. Il est donc nécessaire de bien comprendre plusieurs aspects complémentaires tels que les méthodes de mesure de l'activité de l'eau, les modèles de représentation et de prédiction de l'activité de l'eau ainsi que les liens entre activité de l'eau et croissance microbienne ou réactions chimiques et enzymatiques.

La relation entre la quantité adsorbée (équivalente à la teneur en eau) de divers gaz comme l'oxygène, l'azote et la vapeur de l'eau en fonction de leur coefficient d'activité (lié à l'activité de l'eau, voir paragraphe **I.2.2**) a été mise en évidence par Brunauer, Emmett et Teller à la fin des années 1930 puis étendue progressivement à l'eau et aux produits biologiques. Cette liaison est souvent représentée sous la forme des isothermes de sorption (**Figure 3**).

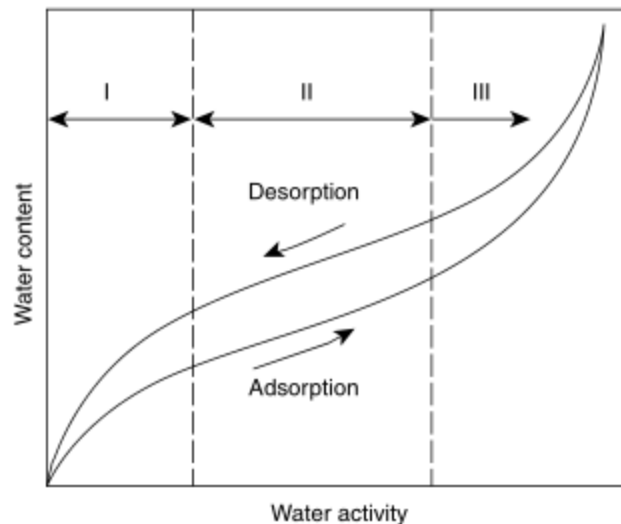


Figure 3 : Allure générale d'une isotherme de sorption (Rahman, 2007)

L'isotherme de sorption représente, pour une température donnée, la teneur en eau d'un produit en fonction de la valeur de l'activité de l'eau. On parle d'isotherme d'adsorption si elle est déterminée expérimentalement à partir d'un produit sec, et d'isotherme de désorption si elle est déterminée expérimentalement à partir d'un produit saturé en eau. Les deux courbes sont en général différentes car le phénomène n'est pas réversible, il y a des modifications de structure et de porosité lors du séchage (désorption) ou de l'humidification (adsorption). La différence entre ces deux courbes correspond au phénomène d'hystérésis c'est-à-dire à la différence de la teneur en eau d'équilibre entre les courbes d'adsorption et de désorption.

Les isothermes d'adsorption/désorption présentent en général trois zones, chaque zone correspondant à un mode de fixation particulier de l'eau sur le produit. Ainsi, sur la **Figure 3**, la zone I correspond à la constitution d'une monocouche moléculaire à la surface du produit, elle est caractéristique de l'action des forces de Van der Waals entre les groupements hydrophiles et les molécules d'eau. L'adsorption des molécules d'eau se fait progressivement jusqu'à constituer une monocouche recouvrant toute la surface externe des pores du produit. L'eau est dans un état rigide en raison de l'importance des forces de liaison entre les molécules d'eau et la surface. Le passage à la zone suivante s'effectue quand toute la surface est saturée. Dans la zone II, on a une adsorption des molécules d'eau sur la monocouche initiale. L'isotherme est linéaire dans cette zone et l'eau est dans un état intermédiaire entre solide et liquide. Dans la zone III l'eau est présente à l'état liquide, elle est maintenue de façon lâche ou libre dans les pores de l'aliment (Fortes et Okos, 1980)

A partir de cette description très générale, les isothermes de sorption sont généralement présentées sous forme graphique (**Figure 4**) ou sous forme d'équation (**Tableau 1**). Sous la forme graphique, les isothermes de sorption sont classées en cinq types généraux : I- isotherme de Langmuir ; II- isotherme sigmoïde ; III- isotherme de Florry-Huggins ; IV- isotherme de sorption des solides hydrophiles jusqu'à l'hydratation maximale ; V- isotherme de BET (Brunauer et al., 1940). Le point d'inflexion de l'isotherme indique le changement de la capacité de rétention d'eau ou des quantités relatives de l'eau libre et liée.

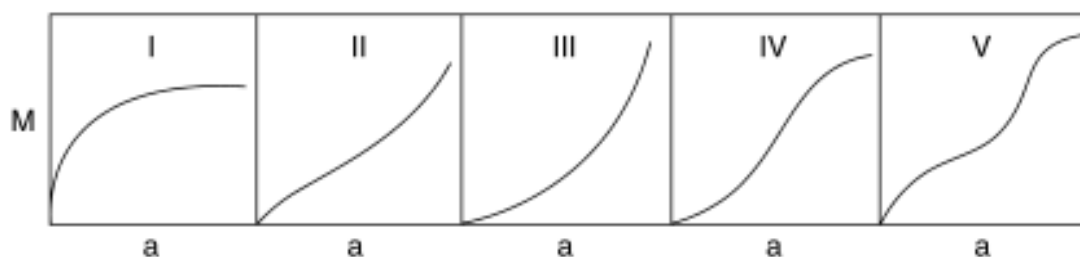


Figure 4 : Différents types d'isotherme selon la classification de Brunauer et al (1940)

Tableau 1 : Principaux modèles d'ajustement des isothermes de sorption

Auteurs et Références	Modèle	Eq	Paramètre s	Domaine
Brunauer, Emmett et Teller (BET) (Brunauer et al. 1938)	$\frac{X}{M_0} = \frac{Ca_w}{(1 - a_w)[1 + (C - 1)a_w]}$	(1)	C, M_0	$0 < a_w < 0.5$
Guggenheim, Anderson et Boer (GAB) (Van der Berg et Bruin, 1981)	$\frac{X}{M_0} = \frac{CKa_w}{(1 - Ka_w)[1 + (C - 1)Ka_w]}$	(2)	C, M_0 , K	$0.005 < a_w < 0.95$
Peleg (Peleg 1993)	$X - Aa_w^B + Ca_w^D$	(3)	A, B, C, D	$0 < a_w < 0.98$
Ferro-Fontan (Ferro-Fontan et al, 1982)	$\ln\left(\frac{\gamma}{a_w}\right) = \alpha X^{-r}$	(4)	γ , α , r	$0.7 < a_w < 1$

Le **Tableau 1** référence les modèles les plus connus, les équations de représentation sont sous la forme $a_w = f(X, a, b, \dots)$ avec X: la teneur en eau et comprenant deux à trois paramètres caractérisant la nature de la matrice, la méthode utilisée et les conditions de l'adsorption de l'eau. Ces modèles sont importants pour l'évaluation des caractéristiques thermodynamiques de l'eau adsorbée dans les aliments (Iglesias et Chirife, 1976). Cependant, aucun des modèles d'isothermes dans la littérature n'est valable sur toute l'échelle d'activité de l'eau comprise entre 0 et 1. Le modèle Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) est l'un des modèles les plus largement acceptés pour les aliments sur une large gamme d' a_w allant de 0,10 à 0,9 ainsi que le modèle de Ferro-Fontan lorsque la borne supérieure d' a_w est très proche de 1.

La détermination des isothermes à au moins trois températures différentes est nécessaire pour la détermination des propriétés thermodynamiques à savoir :

- La chaleur isostérique de sorption, elle quantifie le processus énergétique de désorption de l'eau ;
- La chaleur isostérique nette de sorption qui représente l'énergie de fixation de l'eau au substrat. Elle correspond à la chaleur qu'il faut ajouter à la chaleur de vaporisation de l'eau pure afin de déshydrater le produit.
- Le potentiel de surface, il représente la différence entre l'énergie libre d'excès de l'eau pure adsorbée et celle de l'aliment ;
- L'entropie molaire de désorption qui est proportionnelle au nombre de sites de sorption disponibles,
- La température isocinétique, c'est-à-dire la température à laquelle toutes les réactions de sorption se font à la même vitesse. A cette température, tous les substrats d'une série obéissant à la même réaction isocinétique réagissent à la même vitesse

Il existe des méthodes pour mesurer l'activité de l'eau, elles peuvent être classées comme présenté dans le **Tableau 2**. La précision de la plupart des méthodes est de 0,01-0,02 unités d'activité de l'eau (Rizvi, 1995).

Tableau 2 : Méthodes de détermination d'isotherme de sorption (Rahman, 2007)

Méthode des propriétés colligatives	Mesure de la pression de vapeur Mesure du point de congélation Mesure du point d'ébullition
Méthodes gravimétriques	Méthode avec enregistrement discontinu du changement de masse <ul style="list-style-type: none">- système statique (méthode isopiétique)- système sous vide- système dynamique Méthode avec enregistrement continu du changement de masse <ul style="list-style-type: none">- chambre statique- système dynamique- système sous vide
Systèmes hygrométriques	Hygromètre mécanique Hygromètre à condensation Psychromètre Hygromètre à capteur électronique Hygroscopicité des sels

Il est important de noter que la plupart des aliments ont une teneur en eau critique en-dessous de laquelle le taux de perte de qualité est négligeable. Dans le texte qui suit, la qualité désigne indifféremment la croissance ou la production de toxine par des micro-organismes aussi bien que la détérioration chimique ou la diminution d'intensité sensorielle, comme le croquant, la texture, la couleur, la saveur ou l'arôme. Le domaine de stabilité d'un produit alimentaire est représenté sur la **Figure 5**. Comme décrit par Labuza (1984), le taux de perte de la qualité commence à augmenter à des activités de l'eau supérieures à 0,2-0,3 pour la plupart des réactions chimiques. A cette valeur d' a_w , la quantité d'eau adsorbée sur les surfaces et dans les capillaires est suffisante pour affecter l'ensemble des propriétés diélectriques de telle sorte que l'eau peut désormais se comporter comme un solvant. Ainsi, les espèces chimiques peuvent se dissoudre, deviennent mobiles et sont réactives. Plus l'activité de l'eau est grande, plus les réactions sont rapides à cause d'une solubilité plus élevée et la mobilité accrue des réactifs. Cependant, à une activité de l'eau élevée, aucune autre espèce n'est dissoute et donc une augmentation de l'activité de l'eau entraîne une diminution de la concentration des espèces réactives. Etant donné que la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration sur une base moléculaire, la vitesse devrait donc atteindre un maximum, puis chuter comme illustré dans la **Figure 5**.

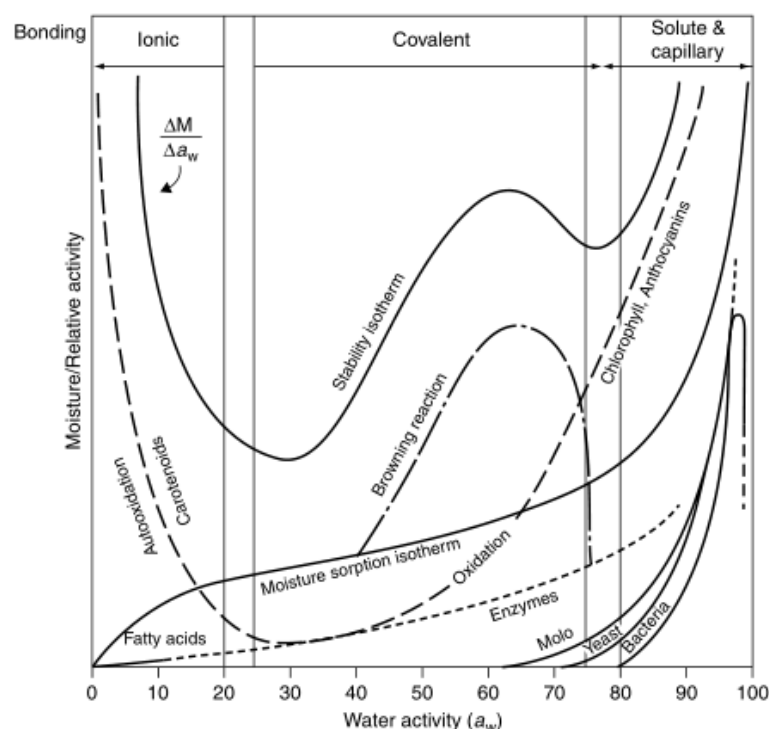


Figure 5 : *Diagramme de stabilité alimentaire en fonction de l'activité de l'eau (Rockland et Beuchat, 1987)*

La connaissance, la prédiction et la compréhension de ces courbes de sorption sont très importantes en Génie des Procédés Alimentaires. Elles aident à la conception et l'optimisation des équipements de séchage, la conception d'emballages, les prévisions de la qualité, de la stabilité et de la durée de conservation des denrées grâce à un calcul des variations d'humidité qui peuvent survenir pendant le stockage. Lorsque des produits alimentaires sont emballés dans une membrane semi-perméable, l'aliment voit sa teneur en eau (a) augmenter si son activité en eau est inférieure à l'humidité relative extérieure de l'air ou (b) diminuer si l'activité de l'eau est plus élevée que l'humidité relative. L'isotherme de sorption est ainsi nécessaire pour prédire le sens du transfert d'eau à travers le film d'emballage, ce qui permet de prédire la durée de conservation. Desobry et Hardy (1993) et Rangarao et al. (1995) proposent un certain nombre d'équations pour déterminer les isothermes de transfert d'eau à travers des matériaux d'emballage.

I.1.1.2- Le pH

Lorsqu'on introduit des acides ou des bases, seuls ou en mélange, dans l'eau pure, les réactions d'échange de protons conduisent à un état d'équilibre qu'on peut caractériser par la quantité de protons hydratés. On utilise à cet effet le pH de la solution, grandeur mesurable expérimentalement, pour désigner l'activité des ions H^+ ou plutôt H_3O^+ .

Dans les milieux biologiques, les microorganismes demandent pour leur croissance de l'eau, des nutriments, une température appropriée et un niveau acceptable du pH. Ce dernier est un facteur déterminant dans la régulation de nombreuses réactions chimiques microbiologiques et biochimiques. En général, les fruits, les boissons gazeuses, le vinaigre ou le vin ont de faibles valeurs de pH à laquelle la plupart des bactéries ne se développent pas : ces produits ont de bonnes qualités de conservation. Par contre, les viandes, les fruits de mer, le lait cru ou les légumes ont des valeurs de pH supérieures à 5,6 ce qui les rend sensibles à la détérioration bactérienne et la croissance possible de pathogènes (Booth et Kroll, 1989).

Le pH des aliments peut être modifié (1) en fonction de la réglementation par adjonction d'agents acidifiant tels que l'acide acétique, citrique, ascorbique et lactique ou (2) par l'action fermentaire de micro-organismes comme c'est le cas dans de nombreux aliments tels que le fromage, le yaourt, la viande ou les boissons alcooliques. Il s'agit souvent dans ces procédés de la croissance d'une flore technologique contrôlée par la production d'acide lactique ou acétique (Booth et Kroll, 1989). En dessous d'un pH de 4,2, la plupart des microorganismes pathogènes voient leur croissance inhibée à l'exception des bactéries lactiques, des levures et des moisissures (**Figure 6**). De nombreux acides organiques lipophiles faibles agissent en synergie avec des pH faibles pour inhiber la croissance microbienne ce qui peut justifier l'usage fréquent de conservateurs comme l'acide propionique, sorbique, et benzoïque (Gould, 1995). L'efficacité des acides dépend en grande partie à leur capacité, sous leur forme non-dissociée, à équilibrer le gradient de pH qui existe entre l'extérieur et l'intérieur de la cellule.

La notion de pH est étroitement liée à celle du pKa (Perrin et al., 1981). La valeur du pKa d'une molécule détermine la quantité d'espèces protonées et déprotonées à un pH spécifique et, le pH minimum de croissance microbienne est lié au pKa des acides faibles (Rosso et al., 1997). Quand on rajoute de l'acide acétique (CH_3COOH) à un aliment pour améliorer ses qualités organoleptiques et hygiéniques, il ne reste pas sous sa forme neutre mais se dissocie pour former CH_3COO^- et H^+ . La proportion de chacune des espèces dépend de la valeur du pKa de l'acide. De nombreuses études ont démontrées que la forme non dissociée de l'acide a un effet inhibiteur sur de la croissance bactérienne (Brocklehurst et al., 1993). Ainsi, l'acide acétique est plus inhibiteur que l'acide chlorhydrique puisque le premier ne se dissocie majoritairement qu'à des pH supérieurs au pKa de 4,8 alors que le second est totalement dissocié (pKa = 6,3). La **Figure 7** montre un exemple du taux de dissociation de certains acides organiques en fonction du pH.

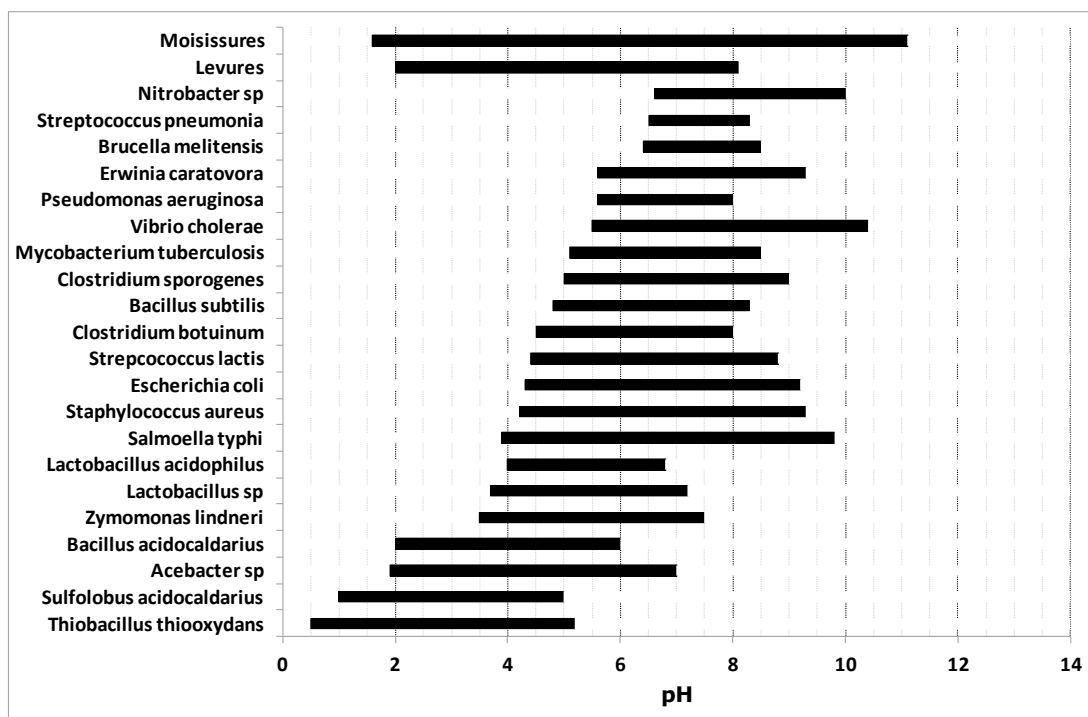


Figure 6 : Zones de pH de croissance de micro-organismes

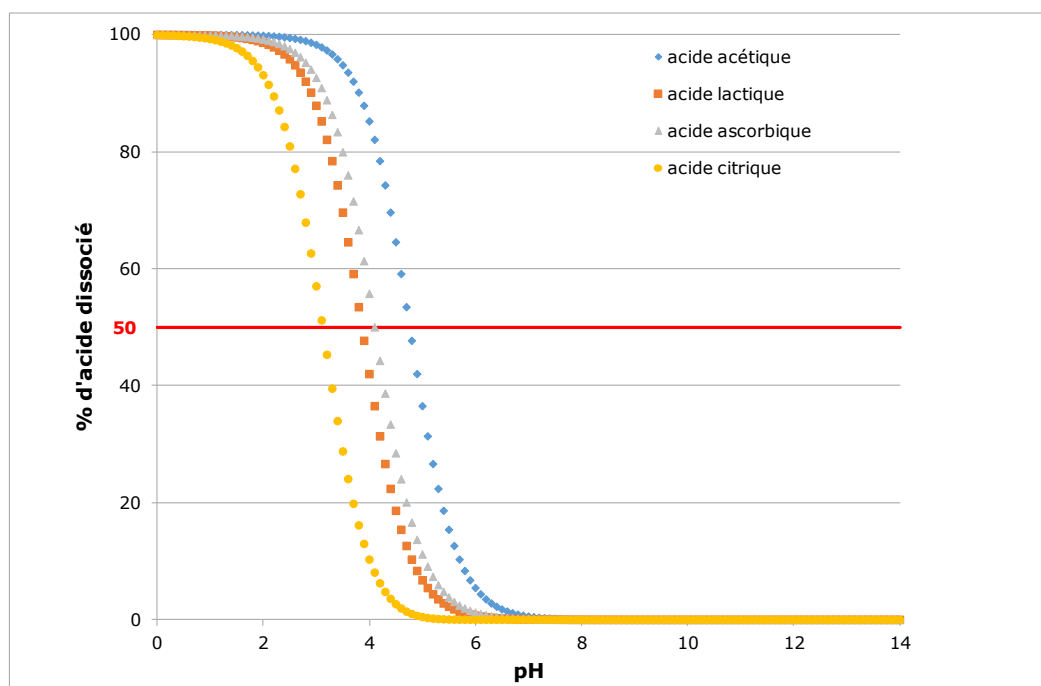


Figure 7 : Proportions d'acides organiques dissociés en fonction du pH

Un grand nombre d'aliments, d'origine animale ou végétale, constitue une source de protéine. Le comportement des protéines dépend du pH du milieu, il existe un pH pour lequel les contributions de charges positives et négatives s'annulent pour donner une molécule de charge nulle : c'est le point isoélectrique ou pI. Les protéines ont chacune un point isoélectrique. A un pH inférieur à son point isoélectrique, la protéine porte une charge nette

positive et se comporte comme un cation. Dans une condition où le pH est supérieur à son point isoélectrique, la protéine va porter une charge négative nette. Au pI, les protéines ont tendance à se coaguler, la stabilité d'une émulsion dans certains systèmes est plus grande au point isoélectrique des protéines. Cet état peut être observé avec la gélatine (Nielsen et al., 1958), le sérum d'albumine bovin (Biswas et Hydon, 1962) et certaines protéines musculaires solubles (Swift et Sulzbacher, 1963). D'après Dalglish (1989) la stabilité des émulsions est dépendante de la concentration en protéine, le volume et la surface de la phase huileuse ainsi que le pH. La stabilité des vitamines dans les aliments dépend aussi du pH du milieu (Murray, 1996).

Le pH affecte aussi bien les propriétés fonctionnelles d'un aliment (la couleur, la saveur et la texture) que ses propriétés technologiques. Si on prend le cas des produits carnés, la vitesse de chute du pH et le pH ultime de la viande affectent la qualité organoleptique (couleur, texture, jutosité, flaveur) et technologique (capacité de rétention d'eau) de l'aliment transformé. Les contraintes physiques des procédés conduisent à des changements morphologiques et chimiques dans les produits à base de viande ce qui se traduit par un impact positif ou négatif sur leur qualité. Lors de la fabrication du jambon sec le pH, la concentration en NaCl et la température sont les facteurs qui influencent le plus la protéolyse au cours de l'affinage. Un pH ultime faible (<5,7) favorise la libération des protéases alors qu'une forte concentration en NaCl est un frein pour l'activité des protéases. En réduisant la quantité de NaCl dans un jambon sec, on a une importante protéolyse ce qui entraîne non seulement des problèmes de sécurité sanitaire (a_w plus élevée) mais aussi des défauts de texture (molle, pâteuse) (Harkouss et al., 2014).

I.1.1.3- Action simultanée de plusieurs propriétés physicochimiques

Si on s'intéresse de façon générale aux procédés de transformation, il est nécessaire de prendre en compte simultanément plusieurs propriétés physico-chimiques. Dans de nombreux produits, une combinaison du pH et de l'activité de l'eau est utilisée pour conserver les aliments. Les effets inhibiteurs combinés du pH et de l'activité de l'eau sur la survie des microorganismes sont clairement additifs. En plus du pH, le type d'acide est également un facteur qui influe sur le degré d'inhibition de l'activité de l'eau : l'acide citrique et l'acide acétique ont tendance à être plus inhibiteurs en combinaison avec la baisse d' a_w que ne le sont les acides chlorhydrique ou phosphorique (Troller, 1987). L'effet général de l'activité de l'eau et du pH sur la croissance des bactéries est représenté sur la **Figure 8**. La **Figure 9** donne un

exemple du règlement de bonnes pratiques de fabrication établi par la FDA qui présente les exigences de traitement et la classification des aliments.

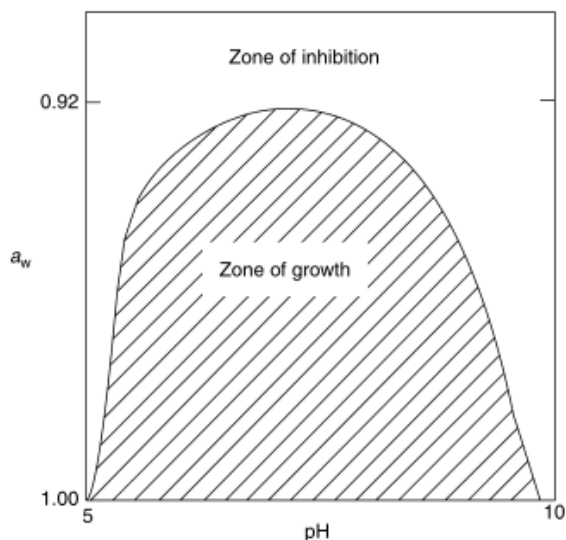


Figure 8 : Effet interactif du pH et de l' a_w sur la croissance microbienne (Troller, 1987)

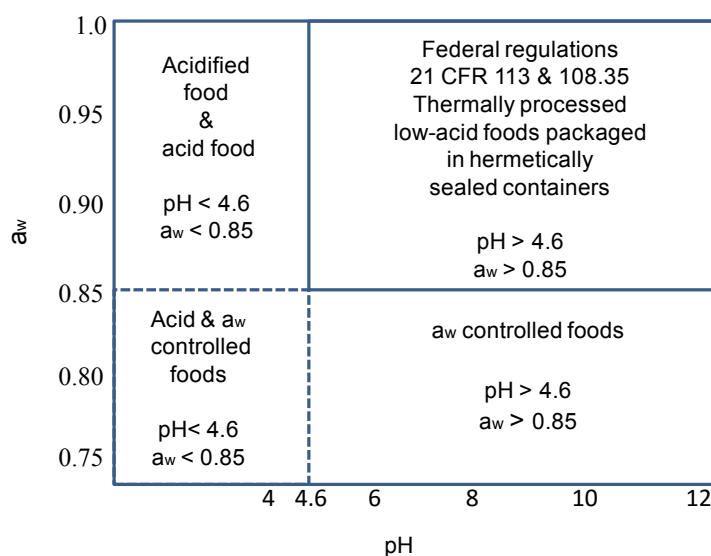


Figure 9 : Règlement de bonnes pratiques de fabrication de la FDA régissant les exigences de traitement et la classification des aliments. (Johnston et Lin, 1987)

Quand des aliments sont mis en conserve, ils doivent parvenir en conditions stériles au niveau commercial. Il est possible d'atteindre ces conditions soit par autoclavage ou par un traitement combiné de pasteurisation et abaissement d' a_w ou encore d'un traitement combiné de la pasteurisation et l'acidification (Johnston et Lin, 1987). L'un des facteurs les plus importants qui influe sur les temps et les températures de stérilisation est la valeur réelle du pH dans l'aliment : plus les valeurs de pH sont faibles, plus la quantité de chaleur nécessaire et le temps de stérilisation sont bas (Gould et Gould, 1988). De plus, les spores bactériennes

sont détruites par la chaleur plus rapidement à de faibles valeurs de pH plutôt qu'à des valeurs de pH proches de la neutralité (Anderson et Friesen, 1974 ; Blocher et Busta, 1983). D'après Gould et Gould (1988), il est généralement considéré qu'un pH de 4,6 est la ligne de démarcation entre les aliments acides et non acides (**Figure 9**).

La prédiction des valeurs de pH serait d'une grande importance dans les modèles de transformation alimentaire mais aussi dans les modèles prévisionnels de la microbiologie. Cette prédiction passe par la prédiction des constantes de dissociation.

I.1.1.4- Le potentiel d'oxydo-réduction

Le potentiel d'oxydo-réduction (E_h) est une mesure de la tendance d'une espèce chimique à acquérir des électrons et ainsi être réduite. De la même façon que le pH caractérise les critères acido-basiques, E_h caractérise les propriétés oxydo-réductrices d'un milieu. Chaque espèce a son propre potentiel redox intrinsèque; plus le potentiel est positif, plus l'affinité est grande pour les électrons et plus l'espèce a tendance à être réduite. Dans un aliment, le potentiel d'oxydo-réduction dépend entre autres de la composition de l'aliment, du pH, de la température et de la concentration en oxygène dissout (Martin et al. 2012).

Le rôle du potentiel d'oxydo-réduction est beaucoup moins connu, notamment du fait de la difficulté à le mesurer. Clark et Hewitt, au milieu du siècle dernier, ont montré que le potentiel d'oxydo-réduction pouvait être mesuré directement et surveillé par des capteurs redox (Clark 1960). Si l'utilisation de capteurs pour mesurer le pH d'un milieu est très facile à mettre en œuvre de nos jours, la mesure de E_h est plus complexe et nécessite une approche métrologique spécifique (Galster 2000, Abraham et al., 2007). Le principe de la mesure du potentiel d'oxydo-réduction d'un support consiste à mesurer la force électromotrice entre une électrode métallique (platine ou or) et une électrode de référence immergée dans le milieu à mesurer. En pratique, ces deux électrodes sont pour la plupart du temps combinées et les électrodes de références les plus utilisées sont l'électrode au calomel et l'électrode à l'argent / chlorure d'argent (Ag / AgCl). La mesure se fait pratiquement sans courant et sans modifier la composition du milieu. Elle correspond à la différence de potentiel qui existe entre les deux électrodes et s'exprime en volts. Un potentiel d'oxydo-réduction est exprimé par rapport à l'électrode de référence à hydrogène, par conséquent :

$$E_h = E_m + E_r \quad (5)$$

Avec E_h le potentiel mesuré exprimé par rapport à l'électrode à hydrogène (mV)
 E_m le potentiel mesuré exprimé par rapport à l'électrode de référence (mV)
 E_r le potentiel de l'électrode de référence exprimé par rapport à l'électrode à hydrogène (mV), ce dernier est fonction de la température.

Ainsi pour l'électrode Ag / AgCl la référence est de 207 mV à 25 ° C ($E_r = 207 + 0,8 (25 - T)$) et pour l'électrode au calomel la référence est de 244mV à 25°C ($E_r = 244 + 0,7 (25 - T)$). Des microélectrodes sont souvent utilisées pour les systèmes hétérogènes. Toutefois, la pénétration d'une sonde de mesure de E_h dans un produit solide se traduit par l'entraînement d'air donc de dioxygène, ce qui peut modifier la valeur mesurée. Il est donc important de tenir compte de ce biais expérimental. Des gradients de E_h ont été mis en évidence dans des matrices fromagères comme le Camembert (Abraham et al., 2007) ou le cheddar (Topcu et al., 2008). Souvent les capteurs redox sont des capteurs en verre d'un diamètre de 6 à 12 millimètres. Ces capteurs ne sont pas adaptés à l'industrie de la viande, en effet celle-ci a besoin de capteurs robustes avec de faibles diamètres qui peuvent être utilisés pour la mesure sur des carcasses d'animaux, mais aussi dans les produits individuels à base de viande tel que les saucisses. En outre, les paramètres d'état qui modifient le potentiel d'oxydo-réduction dans la viande ne sont pas décrits dans la littérature. Pour cette raison, l'identification de ces paramètres et la modélisation de leurs effets sur les valeurs de E_h pourraient être d'un grand intérêt.

Le potentiel d'oxydo-réduction intervient dans les réactions d'oxydations des lipides et/ou des protéines ainsi que dans la sélection des microorganismes. Ce paramètre joue un rôle important dans la physiologie, la croissance, l'expression d'enzyme, et la résistance thermique des micro-organismes (Green et Paget 2004). Le potentiel d'oxydo-réduction est déjà indirectement pris en compte en milieu industriel au travers de l'oxygène dont l'effet sur les bactéries lactiques est bien identifié (**Figure 10**). Les micro-organismes aérobies stricts sont généralement actifs à des valeurs positives de E_h car ils ont besoin d'oxygène pour se développer. Par contre, les micro-organismes anaérobies stricts ont un métabolisme fermentaire et sont inhibés par la présence d'oxygène, par conséquent, ils sont généralement actifs à des valeurs négatives du potentiel d'oxydo-réduction. Quant aux micro-organismes micro aérophiles, leur croissance est optimale pour de faibles quantités d'oxygène et, les bactéries anaérobies facultatives peuvent ajuster leur activité en fonction de la valeur de E_h . Jacob (1970) a pu observer que le potentiel d'oxydo-réduction d'une culture bactérienne était modifié au cours de la croissance (**Tableau 3**).

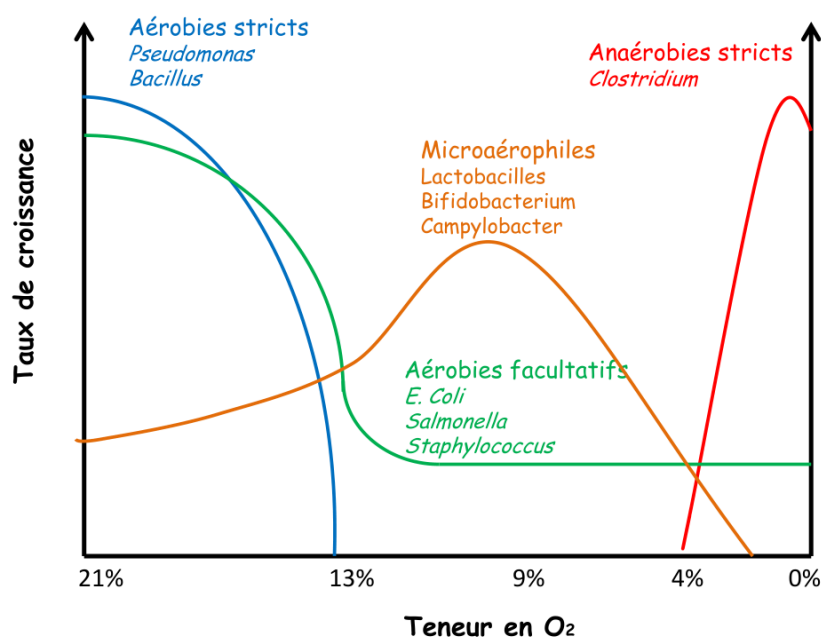


Figure 10 : Relation entre potentiel d'oxydo-réduction et croissance microbienne (Corpet, 2014)

Tableau 3 : Evolution du Eh du milieu au cours de la croissance de micro-organismes selon leur type respiratoire (Ebel, 2012)

Type respiratoire	Espèce	Valeur caractéristique du E _h		Référence
		E _h de départ (mV)	E _h final (mV)	
Aérobie stricte	<i>Bacillus subtilis</i>	+135	-100	(Jacob, 1970)
	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	+500	+100	(Oblinger and Kraft, 1973)
	<i>Staphylococcus aureus</i>	+180	-230	(Jacob, 1970)
Anaérobie facultative	<i>Proteus vulgaris</i>	+150	-600	(Jacob, 1970)
	<i>Salmonella typhimurium</i>	+430	+70	(Oblinger and Kraft, 1973)
	<i>Listeria monocytogenes</i>	+350	-200	(Ignatova et al., 2008)
	<i>Lactococcus spp. Prt+</i>	+250	-144	(Cachon et al., 2002)
Anaérobie stricte	<i>Clostridium parapatrificum</i>	-30	-550	(Jacob, 1970)
	<i>Clostridium perfringens</i>	0	-420	(Pearson and Walker, 1976)
	<i>Clostridium botulinum</i>	-60	-400	(Smoot and Pierson, 1979)

Le potentiel d'oxydo-réduction peut être utilisé en tant que paramètre de contrôle des procédés alimentaires. Il peut être un critère de la qualité organoleptique comme c'est le cas pour les produits carnés et les pâtes alimentaires. En effet, certaines enzymes qui interviennent au cours de l'évolution des produits carnés durant leur conservation ont des potentiels d'oxydo-réduction d'action optimaux ; le potentiel d'oxydo-réduction devient alors un indicateur de la stabilité du produit et, par là même, un indicateur de leur durée de

conservation (Rödel et Scheuer, 2000). L'effet de E_h a été particulièrement caractérisé sur le yaourt (Martin et al., 2009) où il a été démontré qu'il affecte la texture (séparation du petit lait), la production d'exopolysaccharides, la viscosité et le développement d'arômes (acétaldéhyde, diacétyl, composés de soufre) (Martin et al. 2012). Pour ce qui est de la viande, la couleur de cette dernière est une caractéristique extrêmement importante à travers laquelle les consommateurs vont estimer ses qualités. La couleur de la viande est influencée par la teneur en myoglobine, la forme oxydée ou réduite de ce pigment, et la structure de la viande (Lindahl et al., 2001). La myoglobine possède un groupement hémunique, responsable de la fixation de l'oxygène et la couleur de la viande fraîche est définie par la quantité relative de trois formes de pigment hémunique : la myoglobine réduite, la myoglobine oxygénée ou oxymyoglobine et la myoglobine oxydée ou metmyoglobine. La myoglobine réduite ($Mb-Fe^{++}$) est le pigment pourpre de la viande en profondeur et de la viande emballée sous vide. Exposée à l'air, la myoglobine se lie à l'oxygène pour former l'oxymyoglobine de couleur rouge vif (MbO_2-Fe^{++}) qui est synonyme de fraîcheur et attractive pour le consommateur de viande (

Figure 11). Le taux de formation de metmyoglobine dépend de plusieurs facteurs à savoir le type de muscle, la température de stockage, le type et l'intensité de l'éclairage et la charge bactérienne. De plus, bien que les lipides dans la viande contribuent de manière significative à la saveur, son oxydation se traduira par la production de radicaux libres, qui conduisent à la formation d'odeurs et de flaveur rances. L'oxydation peut également jouer un rôle dans le contrôle de l'activité protéolytique d'enzymes et pourrait être liée à la tendreté de la viande. La stabilité à l'oxydation de la viande dépend de l'équilibre entre les pro et les antioxydants, y compris la concentration d'acides gras polyinsaturés (Mercier et al., 2004).

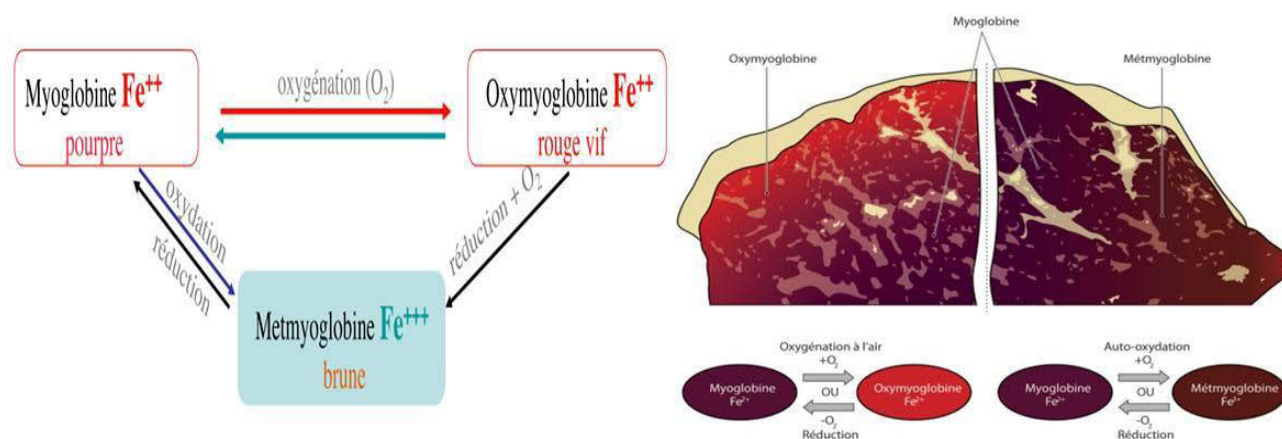


Figure 11 : diagramme d'oxydo-réduction de la myoglobine (Lagaude, 2013)

Le potentiel d'oxydo-réduction peut aussi être un critère de qualité microbiologique et devenir un signal d'alarme pour des développements microbiens non souhaités. Par exemple, les *Clostridium* et certains coliformes produisent de l'hydrogène (Tabatabai and Walker, 1970; Smoot and Pierson, 1979; Lund et al., 1984), réducteur puissant ($E_h = -414$ mV) entraînant une chute brutale du potentiel d'oxydo-réduction du milieu. Ainsi, la chute brutale du potentiel d'oxydo-réduction pourrait être un paramètre révélateur de la contamination par ces bactéries. Un tel contrôle permet de détecter si le gonflement tardif et excessif de certains fromages est dû à une contamination par des micro-organismes produisant de l'hydrogène ou par des bactéries productrices de CO_2 (Langeveld and Galesloot, 1971).

Au cours de la maturation des saucisses fermentées, la diminution du potentiel d'oxydo-réduction est accompagnée d'une augmentation de l'activité microbiologique et du taux de tyramine (Rödel and Scheuer, 2000). L'étude de ce paramètre, dans ce cas précis, est d'une aide précieuse en sécurité alimentaire. En effet, la tyramine est une amine biogène, révélatrice de l'activité métabolique de micro-organismes contaminants, qui peut entraîner des intoxications alimentaires.

Enfin, le E_h peut être employé comme barrière technologique afin de préserver les produits alimentaires (Leistner and Gorris, 1995). Un produit alimentaire est microbiologiquement stable et sûr grâce à la présence d'un ensemble de barrières qui est spécifique au produit, en termes de nature et d'intensité de leurs effets. Le potentiel d'oxydoréduction fait partie de ces barrières au même titre que le pH, la température ou l'activité de l'eau. Un faible potentiel d'oxydoréduction est exigé en tant que barrière afin d'obtenir une meilleure durée de vie d'aliment comme ceux conservés sous MAP (Modified Atmosphere Packaging ou conditionnement sous atmosphère modifiée) tel que les salades ou les pâtes fraîches.

I.1.2- MODELISATION SEMI-EMPIRIQUE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Pour décrire l'évolution d'un aliment au cours du traitement, il est important de prévoir l'évolution des propriétés physico-chimiques. De nombreux modèles semi empiriques ont été développés dans ce but comme le modèle développé par Rougier et al. (2007) pour prédire l' a_w ou celui développé par Wilson et al. (2000) pour prédire le pH.

I.1.2.1- Le modèle de Rougier

Rougier et al. (2007) ont développé un modèle de prévision de l' a_w sur de la gélatine salée ou riche en matière grasse. A partir de courbes de sorption mesurées, ils ont ajusté les valeurs d' a_w en utilisant le modèle de Ferro-Fontan (**Eq 4**). Après avoir ajusté l'ensemble des courbes de sorption, ils ont développé un modèle d'évolution des paramètres γ , α et R en fonction de la composition de la gélatine en sel, en matière grasse et en protéines. Ainsi, ils ont tenu compte des interactions entre l'eau, les protéines et les lipides. L'équation des courbes de sorption pour une gélatine riche en lipide s'écrit ainsi :

$$X_{W \text{ cal}}^{\text{DM}} = \left(\frac{\ln(\gamma)/a_w}{x} \right)^{1/-R} \times (1 - X_{\text{fat}}^{\text{DM}}) \quad (6)$$

ou encore :

$$a_{w \text{ cal}} = \gamma \exp \left(-\alpha \left(\frac{X_W^{\text{DM}}}{1 - X_{\text{fat}}^{\text{DM}}} \right)^{-R} \right) \quad (7)$$

avec : γ , α et R : paramètres ajustés de l'équation de Ferro Fontan

X_W : teneur en eau de la gélatine (kg eau/kg matière sèche)

X_{fat} : teneur en lipides de la gélatine (kg lipides/kg matière sèche)

DM = Dry Matter / Matières Sèches

Ce modèle permet des prévisions pour des valeurs élevées d'humidité ($a_w > 0,6$) à 20°C pour un gel de gélatine contenant de 0% à 50% w/w de lipides ou de 0% à 45% w/w de NaCl. Cependant, la limite de ce modèle apparaît si l'on souhaite inclure un nouvel ingrédient ou remplacer tout ou une partie du NaCl par du KCl ou un autre sel. Cela implique d'une part de refaire un assez grand nombre de mesures de courbes de sorption et d'autre part de réajuster le modèle.

I.1.2.2- Le modèle Wilson

Wilson et al. (2000), quant à eux, ont développé un modèle pour prédire les changements de pH dans des systèmes tampons complexes résultant de l'addition d'acides faibles. La théorie décrivant le comportement des acides faibles est bien établie, elle nécessite la connaissance des constantes de dissociation (pK_a) et des concentrations en acide. Cependant, de nombreux systèmes rencontrés dans les milieux biologiques ou alimentaires

sont complexes, donc mal définis et possédant plusieurs acides et bases faibles. La nature de ces molécules est rarement connue, et leur proximité étroite complique encore plus la compréhension de leur comportement (dissociation, ...). Le pouvoir tampon de ces systèmes complexes est souvent caractérisé de manière empirique par la quantité d'acide fort nécessaire pour modifier le pH. Wilson et al. (2000) utilisent une procédure par itération successive pour estimer le ratio entre formes non dissociées et formes dissociées de l'acide ainsi que le pH en prenant comme équation de base celle de Henderson-Hasselbalch. Cette méthode peut être utilisée pour prédire des changements de pH provoqués par des polyacides tels que les acides tricarboxyliques (acide citrique), en considérant chaque fonction acide comme un acide séparé défini par son propre pK_a . Pour élargir la prédiction aux milieux alimentaires contenant une phase lipidique et une phase aqueuse, comme les sauces pour lesquelles des acides faibles sont utilisés pour assurer la sécurité sanitaire, une forme modifiée de l'équation de Henderson-Hasselbalch a été développée en tenant compte du partitionnement de la forme non dissociée de l'acide dans une phase huileuse, afin de calculer la proportion d'acide faible présente sous sa forme non dissociée dans la phase aqueuse. Cependant, pour fonctionner ce modèle nécessite la connaissance des pK_a . Or, de nombreuses constantes de dissociation restent non mesurées (par exemple pour plus de la moitié des dipeptides) ainsi que les constantes d'équilibre entre deux phases.

I.2- DES GRANDEURS D'ETAT THERMODYNAMIQUES AUX PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES ALIMENTS

Du fait des limites des différentes approches évoquées ci-dessus, il est intéressant d'aborder le problème de la prévision des propriétés physico-chimiques sous un autre angle. L'approche qui est proposée s'appuie sur la thermodynamique. Une méthodologie a été développée à partir de la définition exacte des propriétés physico-chimiques. Cette méthodologie permet de s'affranchir en grande partie des limites précédentes.

I.2.1- RAPIDES RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE

Les propriétés thermodynamiques d'un système (corps pur ou mélange) sont nombreuses, mais l'expérience montre qu'un nombre limité de ces grandeurs suffit à la connaissance d'un système et à la détermination de toutes les autres propriétés. Ces grandeurs sont appelées grandeur d'état, toutes les autres étant des fonctions d'état (c'est-à-dire fonction

des variables d'état) qui par nature sont extensives¹. Le nombre de variables d'état est caractéristique du système étudié, le choix des variables d'état parmi les grandeurs d'état étant en grande partie arbitraire.

Pour décrire les propriétés d'un fluide homogène, il faut trois variables d'état parmi les grandeurs suivantes : température (T), pression (P), volume (V) et nombre de moles (n), la quatrième étant une grandeur d'état. Il existe une relation entre ces quatre grandeurs qui peut être l'équation des gaz parfaits ou l'équation des gaz de Van der Waals.

La thermodynamique classique définit plusieurs fonctions d'état. Elles correspondent à toute grandeur qui dépend exclusivement des valeurs des variables d'état. On y retrouve :

- l'énergie interne (U) dont la variation au cours d'une transformation est la somme des transferts de chaleur et de travail entre le système et le milieu extérieur ;
- l'enthalpie (H) qui est l'énergie totale du système thermodynamique, c'est la somme de l'énergie interne et du travail que ce système doit exercer contre la pression extérieure pour occuper son volume ;

$$H = U + P.V \quad (8)$$

- l'entropie (S) qui caractérise le désordre d'un système et qui permet de préciser quantitativement le second principe de la thermodynamique ;
- l'enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs (G) dont :
 - l'accroissement au cours d'une transformation isotherme et isobare représente la valeur minimale du travail utile qu'il faut fournir au système pour effectuer la transformation ;
 - la diminution représente la valeur maximale du travail utile qu'un opérateur peut espérer recueillir au cours de cette transformation ;

$$G = H - T.S \quad (9)$$

¹ En thermodynamique, une grandeur extensive, caractérisant un système physique, est proportionnelle à la taille de ce système, le système étant supposé à l'équilibre et homogène. Lors de réunion de deux systèmes, la valeur de la grandeur est égale à la somme des valeurs de cette grandeur pour les deux systèmes disjoints.

- l'énergie libre ou énergie de Helmholtz (F ou A) dont la variation permet d'obtenir le travail utile susceptible d'être fourni par un système thermodynamique fermé, à température constante, au cours d'une transformation réversible.

$$F = U - T \cdot S \quad (10)$$

Lors des transformations subies par un système thermodynamique, les variables d'état, qui lui sont associées, ne varient pas de façon quelconque et sont reliées par des fonctions qui permettent de rendre compte du comportement thermodynamique de système. Ce sont ces équations d'état qui caractérisent les relations entre les conditions de température T et de pression P, la quantité de matière n et le volume V occupé par ce système. Considérons une grandeur extensive E² d'un mélange de p constituants. Dans le cas d'une phase homogène, E est une fonction de la température, de la pression et du nombre de moles de chacun des p constituants. La différentielle totale de E s'écrit alors :

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,n} + \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{T,n} + \sum_{i=1}^{1=p} dn_i \cdot e_i \quad (11)$$

avec :

$$e_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (12)$$

La quantité e_i est appelée grandeur molaire partielle. Puisque E est une grandeur extensive, alors les variables E et e_i sont reliées par la relation :

$$E = \sum_{i=1}^{1=p} n_i \cdot e_i \quad (13)$$

En différentiant l'équation précédente :

$$dE = \sum_{i=1}^{1=p} dn_i \cdot e_i + \sum_{i=1}^{1=p} n_i \cdot de_i \quad (14)$$

La combinaison de (11) et (14) permet d'obtenir l'équation de Gibbs-Duhem :

² La grandeur E peut être le volume, l'énergie interne, l'enthalpie, l'entropie, l'énergie libre de Gibbs ou l'énergie libre d'Helmotz

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,n} + \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{T,n} - \sum_{i=1}^{1=p} n_i \cdot de_i = 0 \quad (15)$$

Cette équation se simplifie à température et pression constante :

$$\sum_{i=1}^{1=p} n_i \cdot de_i = 0 \quad (16)$$

I.2.2- POTENTIEL CHIMIQUE, ACTIVITE ET COEFFICIENT D'ACTIVITE

Lorsque la composition d'un système monophasique varie suite à une transition de phase ou à une réaction chimique, les variables intensives (température et pression) ne suffisent plus pour décrire l'état du système. Il faut dans ce cas ajouter de nouvelles variables qui déterminent sa composition. La thermodynamique définit plusieurs grandeurs molaires partielles parmi lesquelles l'énergie libre de Gibbs molaire partielle qui est aussi connue sous le nom de potentiel chimique :

$$g_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (17)$$

Le potentiel chimique dépend de la composition du mélange. Il est défini de la manière suivante :

$$g_i = g_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_i) \quad (18)$$

Le potentiel chimique dépend de deux variables : l'enthalpie libre de formation g_i^0 dans l'état de référence choisi et de l'activité a_i (qui dépend aussi de l'état de référence).

Le potentiel chimique d'un constituant est une mesure de l'aptitude du constituant i à provoquer une transformation chimique ou physique dans une solution : un constituant doté d'un potentiel chimique élevé présente une grande aptitude à faire avancer une réaction ou un autre processus physique. Il traduit également la contribution du constituant i à l'énergie libre de Gibbs du mélange (Bottin et al., 1991) :

$$G = \sum_i n_i g_i \quad (19)$$

L'activité d'un constituant i est définie comme étant l'écart à la référence choisie. Elle peut s'exprimer dans différentes échelles de concentration :

- dans l'échelle des fractions molaires (surtout utilisée en industrie chimique), l'activité est définie par :

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (20)$$

Où γ_i est le coefficient d'activité

x_i la fraction molaire

l'échelle de référence est à dilution infinie dans l'eau

- dans l'échelle des molalités³ (surtout utilisée pour les solutions aqueuses et/ou les solutions d'électrolytes), l'activité est définie par :

$$a_i = \gamma_i^m m_i \quad (21)$$

Où γ_i^m est le coefficient d'activité

m_i la molalité du constituant i en mol/kg eau

l'échelle de référence est à dilution infinie dans l'eau

I.2.3- FUGACITE D'UN CONSTITUANT D'UN MELANGE GAZEUX

Le potentiel chimique μ_i d'une espèce i dans un mélange gazeux est une grandeur thermodynamique qui permet de caractériser la non idéalité de ces systèmes par le biais d'une grandeur intensive, ayant la dimension d'une pression appelée fugacité f_i :

$$d\mu_i = R T d \ln f_i \quad (22)$$

f_i est définie comme une pression effective et elle est fonction de T , P et de la composition.

Pour calculer cette grandeur, il faut d'abord définir un état de référence pour exprimer μ_i^0 et f_i^0 , et ensuite développer des expressions pour f_i selon l'état physique de l'espèce considérée (gaz, liquide ou solide).

³ La molalité d'un soluté est définie comme le nombre de moles du soluté pour un kilogramme de solvant

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + R T \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (23)$$

μ_i^0 et f_i^0 sont fixés arbitrairement et correspondent aux valeurs de μ_i et f_i à l'état de référence corps pur à T et P du système.

On notera également que l'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre entre phases entraîne celle des fugacités. Ainsi, pour un mélange réparti entre phases liquide et solide, on écrira :

$$R T \ln \frac{f_i^S}{f_i^L} = \mu_i^S - \mu_i^L \quad (24)$$

I.2.4- SOLUTION IDEALE (LOI DE RAOULT)

En 1923, Lewis et Randall ont défini la solution idéale comme un modèle de solution dans lequel tous les constituants ont une fugacité proportionnelle à leur fraction molaire x_i à température et à pression donnée :

$$\frac{f_i^{id}}{x_i} = C^{te} \quad (25)$$

Si la fraction molaire tend vers 1, la fugacité du mélange sera réduite alors celle du corps pur :

$$f_i^{id} = f_i^0 x_i \quad (26)$$

Où f_i^{id} désigne la fugacité du composé i dans la solution idéale et f_i^0 celle du composé i à l'état de corps pure. Cette relation est connue sous le nom de loi de Raoult.

Par définition, le mélange de gaz parfaits est un mélange idéal, puisque les interactions moléculaires sont nulles. Ceci peut être également le cas des solutions diluées, où la concentration en soluté est limitée et les interactions intermoléculaires presque nulles.

I.2.5- SOLUTION DILUEES (LOI DE HENRY)

Les solutions diluées se comportent d'une façon proche des solutions idéales : certains auteurs parlent alors de comportement quasi-idéal. La forte dilution entraîne l'éloignement des molécules de soluté les unes des autres et minimise ainsi leurs interactions.

Dans de telles solution, on considère que lorsque $x_s \rightarrow 1$ et $x_i \rightarrow 0$, la composition du mélange tend vers celle du solvant pur et n'est plus influencée par la présence des faibles quantités de soluté. Par conséquent, le comportement du solvant, présent en quantité prédominante, sera décrit par la loi de Henry : l'état de référence adopté sera l'état infiniment dilué, identifié par l'exposant « ∞ ».

A dilution infinie, la fugacité f_i^∞ du soluté i est nulle et on définit alors comme fugacité de référence, la « constante de Henry », selon la relation :

$$H_{x,i} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left(\frac{f_i}{x_i} \right) \quad (27)$$

La constante de Henry dépend non seulement de la température et de la pression, mais aussi de la nature des solvants

Les solutions diluées sont donc gouvernées par deux lois limites qui règlent la répartition des constituants entre les deux phases (solvant et soluté) : la loi de Raoult qui décrit le comportement du solvant et la loi de Henry qui décrit celui du soluté (**Figure 12**).

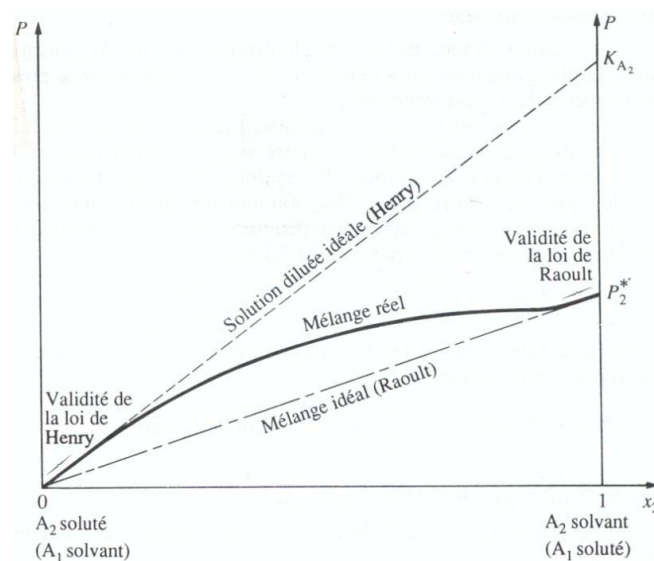


Figure 12 : Zones de validité des lois de Raoult et de Henry pour un mélange solvant + soluté. P_i pression partielle des constituants, x_i fraction molaire. (Desnier-Lebert ; 2004)

Le constituant A_1 d'un mélange réel tend à adopter un comportement idéal lorsque x_i tend vers 1. Henry a montré qu'une relation linéaire existe entre la pression de vapeur d'un soluté A_2 et sa fraction molaire dans une solution ; La valeur de K_{A_2} est déterminée de sorte que la droite prédite par l'équation de Henry soit tangente à la courbe expérimentale à $x_2 = 0$

I.2.6- ETAT DE REFERENCE

Le choix de l'état de référence est entièrement libre et comporte :

- une température, généralement celle à laquelle on effectue l'étude,
- une pression qui correspond toujours à la pression standard P_0 ($P_0 = 1 \text{ bar}$),
- l'état physique du corps pur considéré (gaz, liquide ou solide). Celui-ci peut se faire de deux manières : soit on choisit le même état physique pour tous les composés, soit on considère pour chacun d'eux l'état physique où le corps existe réellement dans les conditions de température et de pression de référence.

Le choix de la température et de la pression de référence ne pose pas de difficulté particulière mais il est plus délicat pour l'état physique de référence du constituant. Toutefois, l'état de référence corps pur peut ne pas convenir pour toutes les espèces : par exemple, les ions n'existent jamais purs et sont toujours associés à un ion de charge opposée. Dans une solution liquide réelle, un état de référence différent doit être alors choisi pour l'eau et pour les solutés.

I.2.6.1- Etat de référence de l'eau

Pour l'eau, l'état de référence est l'état standard corps pur liquide à 298,15 K sous une pression de 1 bar. Le potentiel chimique est alors :

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = -237,19 \text{ kJ/mole} \quad (28)$$

où l'indice $^\circ$ indique que l'on se réfère à un corps pur dans un état standard.

Le coefficient d'activité $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ est défini par : $\gamma \rightarrow 1$ quand la solution \rightarrow l'eau pure. Dans une solution idéale, l'eau suit la loi de Raoult, $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \cong 1$ et comme $a_w = \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot X_{\text{H}_2\text{O}}$ on a $a_w^{\text{id}} = X_{\text{H}_2\text{O}}$

I.2.6.2- Etat de référence du soluté

Le plus souvent pour les électrolytes, l'état de référence choisi correspond à la dilution infinie du soluté dans la solution. Le coefficient d'activité peut être exprimé en fonction de différentes concentrations.

L'échelle des fractions molaires est principalement utilisée en industrie chimique.

$$\mu_i = \mu_i^\nabla + RT \ln(\gamma_i \cdot x_i) \quad (29)$$

Avec $a_i = \gamma_i \cdot x_i$ et γ_i exprimé dans l'échelle des fractions molaires, état de référence à dilution infinie dans l'eau.

Dans les solutions aqueuses, on utilise couramment un état de référence défini dans l'échelle des molalités. Cet état est défini à dilution infinie pour une solution idéale et une molalité de 1 :

$$\mu_i = \mu_i^\nabla + RT \ln(\gamma_i^m \cdot m_i) \quad (30)$$

avec $a_i = \gamma_i^m \cdot m_i$ et γ_i^m exprimé dans l'échelle des molalités, état de référence à dilution infinie dans l'eau, m_i molalité du constituant i en mole/kg d'eau.

L'échelle des molalités est utilisée dans le cas de solutions d'électrolytes.

Pour un soluté dans une solution non idéale, l'état de référence à dilution infinie est défini par :

$$\left. \begin{array}{l} a_i \rightarrow x_i \\ \gamma_i \rightarrow 1 \end{array} \right\} \text{ lorsque } x_i \rightarrow 0 \quad (31)$$

Pour une solution idéale, $\gamma_i = 1$ et donc $a_i = x_i$ lorsque $x_i \rightarrow 0$, c'est à dire à dilution infinie : la solution respecte la loi de Henry.

Dans les milieux biologiques, qui sont des solutions liquides réelles, l'écart à l'état de référence et donc l'écart au comportement idéal est généralement grand du fait des interactions entre les molécules. La solution idéale n'est qu'un concept théorique dont on se rapproche lorsque que la solution est très diluée, autrement dit, en condition proche de la dilution infinie. En conséquence, la caractérisation des potentiels chimiques de la solution repose sur le choix d'un état de référence pour chacun des constituants du système (Achard et al., 1992).

I.2.7. ACTIVITES ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

L'équation (18) donnant le potentiel chimique d'un constituant i peut-être d'abord appliquée à l'eau :

$$a_i = a_{H_2O} = a_w \quad (32)$$

De façon similaire, le pH correspond (au signe près) à l'activité du proton hydraté H_3O^+ :

$$pH = -\log(a_{H_3O^+}) = -\log \left(\frac{m}{m_{H_3O^+}} m_{H_3O^+} \right) \quad (33)$$

Comme $m_{H_3O^+}$ est peu différente de la concentration $C_{H_3O^+}$ (exprimée en mol/litre d'eau) pour des solutions diluées, une expression simplifiée est obtenue dans laquelle $\gamma_{H_3O^+}^m$ est égal à 1, ce qui correspond à une hypothèse d'idéalité de la solution ou plus précisément au domaine d'application de la loi de Henry. Cette approximation n'est valable que pour les solutions diluées et cette hypothèse de dilution doit concerner tous les solutés en présence :

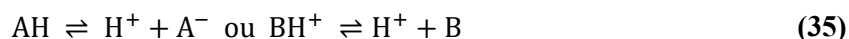
$$pH = -\log(C_{H_3O^+}) \quad (34)$$

Pour une solution d'acide fort, cette relation n'est vérifiée que lorsque les solutions ne sont pas très concentrées. Pour $C_0 = 0,1$ mole/litre d'eau, les écarts entre pH idéal et pH réel sont déjà significatifs. Par exemple, le calcul classique du pH par (34) d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_0 = 0,1$ mole/litre d'eau donnerait un pH de 1,0. En fait, la valeur réelle du pH est 1,16 et correspond effectivement à $-\log(a_{H_3O^+})$ (Bottin et al., 1991). Expérimentalement, c'est effectivement l'activité des ions H_3O^+ que l'on mesure avec un millivoltmètre placé aux bornes d'une cellule électrochimique.

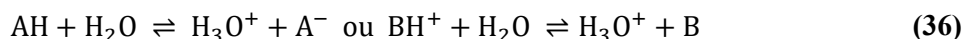
De même, le pH peut être modifié par l'ajout d'un soluté : la loi de Gibbs-Duhem nous indique que de nouveaux équilibres chimiques se mettent en place tels que des équilibres de dissociation ou de complexation, la proportion de chaque forme dépendant de la ou des constantes de dissociation de l'acide ou de la base. Ainsi, une solution tampon KH_2PO_4 / K_2HPO_4 0,1M initialement à pH 7 voit son pH modifié lors de l'ajout de NaCl : le pH descend à 6,4 avec l'addition d'une mole de NaCl par kg d'eau.

En 1923, Joannes Brönsted et Thomas Lowry ont, de façon indépendante, défini un acide comme une espèce ayant tendance à perdre un proton et une base comme une espèce

ayant tendance à gagner un proton. Ainsi, pour chaque acide AH, il existe une base conjuguée A^- et, pour chaque base B, un acide conjugué BH^+ . Un acide fort AH (ou BH^+) a une grande tendance à perdre un proton ce qui indique la base conjuguée A^- (ou B) est une base faible qui a seulement une faible tendance à accepter le proton. En solution aqueuse, la réaction s'écrit :



Soit encore en tenant compte que le proton est hydraté :



En solution aqueuse diluée, l'eau étant le solvant, son activité peut être considérée comme égale à 1. La constante de dissociation s'écrit alors :

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_A} = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_A} \quad (37)$$

D'où la relation :

$$pK_a = pH + \log\left(\frac{a_{A^-}}{a_A}\right) \quad (38)$$

Ces différentes considérations sur le pH et sur les pK_a permettent de faire trois remarques importantes :

- un équilibre chimique peut être déplacé par la seule addition d'un sel sans parenté chimique avec les espèces en cause. Il n'y a pas, de ce fait, d'ions indifférents, car ils interviennent tous pour fixer la force ionique ;
- les déterminations expérimentales des constantes d'équilibres doivent être conduites en milieu très dilué et une force ionique proche de zéro si l'on veut se rapprocher au mieux des conditions qui permettent d'assimiler concentrations et activités ;
- c'est par extrapolation à dilution infinie des résultats expérimentaux que l'on peut obtenir des valeurs sûres et fiables des constantes d'équilibre.

Dans le cas d'une réaction d'oxydo-réduction, il est nécessaire de connaître la stœchiométrie et le potentiel électrostatique du milieu (en volts) pour déterminer les propriétés d'équilibre de la réaction



Par définition, le potentiel chimique de l'électron est lié au potentiel d'oxydo-réduction (E) par la relation :

$$\mu_{e^-} = - \mathcal{F} \cdot E \quad (40)$$

où \mathcal{F} est la constante de Faraday ($\mathcal{F} = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Ould Moulaye (1998) a montré que le calcul de potentiel d'oxydo-réduction est équivalent au calcul du potentiel chimique de l'électron. De ce fait, l'enthalpie libre de Gibbs de la réaction était égale à :

$$\Delta G = \mu_{\text{red}} - \mu_{\text{ox}} - n \mu_{e^-} \quad (41)$$

En se plaçant à l'équilibre thermodynamique ($\Delta G = 0$) et en utilisant l'équation (18), le potentiel chimique de l'électron est égal à :

$$\mu_{e^-} = \frac{1}{n} (\mu_{\text{red}} - \mu_{\text{ox}}) = \frac{1}{n} \left(\left(\mu_{\text{red}}^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_{\text{red}}) \right) - \left(\mu_{\text{ox}}^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_{\text{ox}}) \right) \right) \quad (42)$$

La valeur de μ_{e^-} correspond au potentiel standard du couple redox ox/red, noté E^0 , défini dans des conditions de référence à savoir une température de 25°C, une solution idéale dans laquelle l'oxydant et le réducteur sont chacun à une molalité de référence de 1 mol.kg⁻¹. Ainsi le potentiel standard est égal à :

$$E^0 = - \frac{\mu_{e^-}}{\mathcal{F}} = \frac{1}{n \mathcal{F}} (\mu_{\text{red}}^0 - \mu_{\text{ox}}^0) \quad (43)$$

Le potentiel d'oxydo-réduction de la solution s'écrit enfin :

$$E_h = E^0 + \frac{R T}{n \mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right) \quad (44)$$

Ainsi, prédire l' a_w , le pH et l' E_h est équivalent à prédire les activités de l'eau, du proton et de l'électron. Dans le cas particulier de E_h , il est aussi nécessaire de connaître les propriétés de formation de l'oxydant et du réducteur. Ainsi, il est nécessaire de faire appel :

- à la thermodynamique pour prédire le pH et l'activité de l'eau ;
- à la thermodynamique et à la thermochimie pour prédire le potentiel d'oxydo-réduction d'une solution et le pKa d'un couple acide/base.

La thermodynamique permet de prendre en compte l'écart à l'idéalité des milieux biologiques. Dans le cas de milieux contenant des ions, ces corrections doivent être prises en compte dès les faibles concentrations : comme cela a été mentionné précédemment, l'ajout d'un sel peut modifier de manière importante l'équilibre chimique. Dans le cas de milieux contenant des non-électrolytes, les corrections d'activité deviennent importantes quand la concentration d'un soluté augmente ou lorsque le nombre de solutés augmente même si chacun est à faible concentration. La **Figure 13** montre l'ensemble des relations entre paramètres physico-chimiques pouvant être calculés à partir du coefficient d'activité et du potentiel standard.

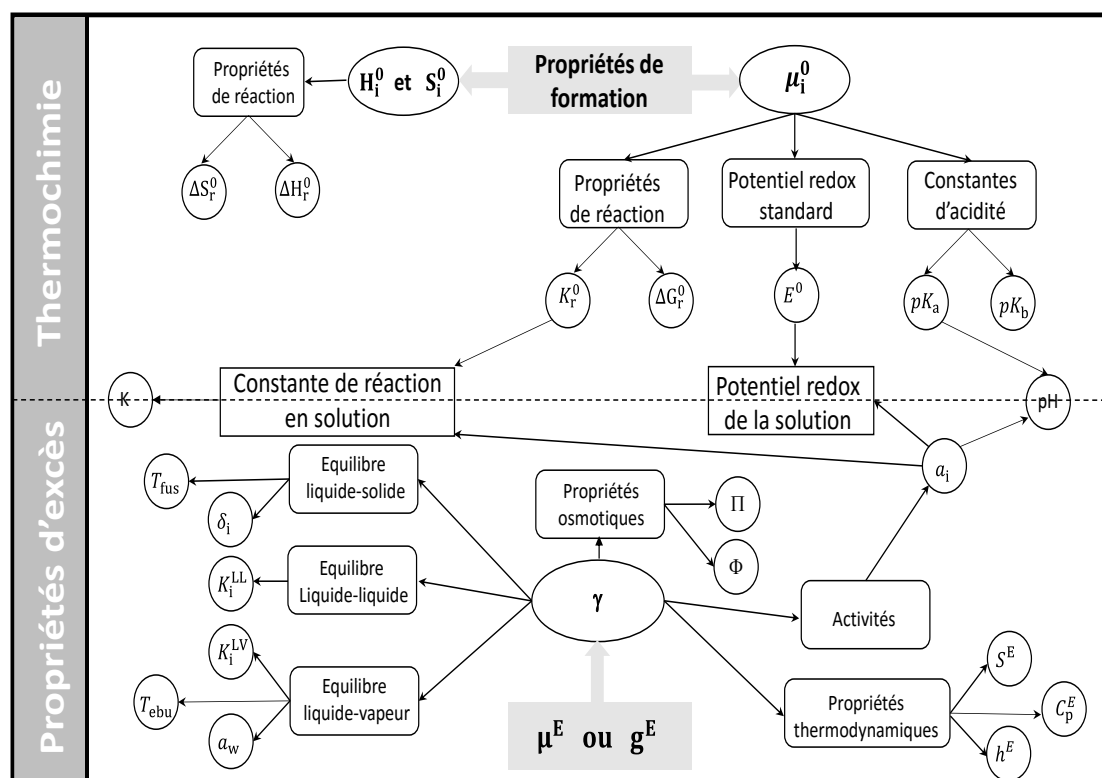


Figure 13 : Les relations entre coefficient d'activité, potentiel standard d'oxydo-réduction et propriétés physico-chimiques (Touré, 2014)

La prédiction du potentiel d'oxydo-réduction nécessite de prédire les propriétés de formation des composés, donc de faire appel à la mécanique quantique. Si les outils existant permettent de prédire le E_h des milieux binaires, ils ne peuvent pas être utilisés actuellement pour des milieux complexes tels que les aliments

I.3- UNE APPROCHE THERMODYNAMIQUE POUR PREDIRE LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

I.3.1- UN BREF RAPPEL HISTORIQUE

Depuis le début de la chimie physique, des dizaines de milliers d'articles ont été écrits afin de comprendre le comportement de mélanges de fluides. Bien qu'il n'y ait pas de théorie générale sur les propriétés d'un mélange des fluides, un grand nombre de théories et de modèles dont le domaine d'applications est restreint à un type particulier de mélange sont disponibles (Prausnitz et al., 1999). L'énergie libre de Gibbs est une fonction des fractions molaires des différents constituants du mélange. Une première approche consiste donc à écrire un développement limité de cette fonction et, suivant l'ordre du développement, les équations de Margules, Redlich-Kister ou Van Laar apparaissent (Hala et al., 1968 ; Prausnitz et al., 1999). Cependant, le développement en série bien que très flexible /1/ ne permet pas de comprendre les phénomènes physiques et chimiques se produisant dans un mélange et /2/ surtout n'a aucun pouvoir prédictif puisque le passage de mélanges binaires à des mélanges ternaires nécessite l'ajustement de paramètres supplémentaires.

Pour construire une théorie du mélange de liquides il est nécessaire de connaître deux types d'informations : la structure des liquides (c'est-à-dire la manière dont les molécules présentes dans le liquide sont arrangées dans l'espace) et les forces intermoléculaires entre molécules semblables ou dissemblables. Cependant, les informations sur le deuxième type d'information sont mal connues et en conséquence toutes les théories doivent faire des hypothèses simplificatrices pour pallier cet inconvénient (Prausnitz et al., 1999). Les travaux théoriques ont concerné des mélanges de liquides dont les molécules sont apolaires et de forme sphérique : par exemple la théorie développée indépendamment en 1933 par Scatchard et Hildebrand (Prausnitz et al., 1999) fréquemment utilisée pour des mélanges d'hydrocarbures du fait de la qualité des prédictions. Toutes ces théories ont par la suite été étendues – de façon semi-empirique en général – à des molécules de forme plus complexes.

Ainsi Wilson (1964) a développé un modèle dans lequel la notion de composition locale est introduite : la concentration des molécules i autour d'une molécule j est différente de la concentration des molécules j autour d'une molécule i . Renon et Prausnitz (1968) ont introduit ce concept dans l'équation de Scott (1956) et obtenu l'équation NRTL (Non Random Two Liquid). Cette équation représente un progrès dans la mesure où, à partir des paramètres des mélanges binaires, il devient possible de prédire le comportement des mélanges ternaires sans avoir de paramètres supplémentaires à ajuster.

Avec l'apparition des moyens informatiques à la fin des années 1960, les méthodes de prédiction du coefficient d'activité qui sont développées s'appuient à la fois sur le concept de composition locale (ci-dessus) et sur le principe de contribution de groupes. Dans une méthode de contribution de groupes une molécule est décrite comme un ensemble de groupes fonctionnels. En effet, si des dizaines de millions de composés chimiques différents ont été décrits dans la littérature, le nombre de groupes fonctionnels constituant ces composés est beaucoup plus restreint : entre 30 à 100 selon les modèles. C'est par exemple le cas du propanol présenté en **Figure 14**, il s'agit là d'une simplification importante des techniques de calcul des équilibres liquide-vapeur ou liquide-liquide. L'extension de l'idée de contribution de groupes aux mélanges est alors très séduisante : bien que le nombre de composés purs puisse être grand et en conséquence que le nombre de mélanges possibles soit beaucoup plus conséquent de plusieurs ordres de grandeur ; le nombre de groupes fonctionnels lui reste identique. Le problème se réduit donc à la représentation d'un nombre faible de groupes fonctionnels et de leurs interactions. La première hypothèse fondamentale de la méthode de contribution de groupes est de supposer que la propriété physique d'un fluide est la somme des contributions dues aux groupes fonctionnels des molécules. Cela permet de corréler les propriétés d'un grand nombre de fluides en fonction d'un petit nombre de paramètres qui caractérisent les contributions des groupes individuellement. La deuxième hypothèse fondamentale d'une méthode de contribution de groupes est l'additivité : la contribution d'un groupe dans une molécule est indépendante de celle d'un autre groupe dans cette molécule. Cette hypothèse n'est valable que quand l'influence d'un groupe dans une molécule n'est pas affectée par la nature des autres groupes à l'intérieur de cette molécule. En conséquence, n'importe quelle méthode de contribution de groupe est nécessairement approximative puisque la contribution d'un groupe donné dans une molécule n'est pas nécessairement la même que dans une autre molécule.

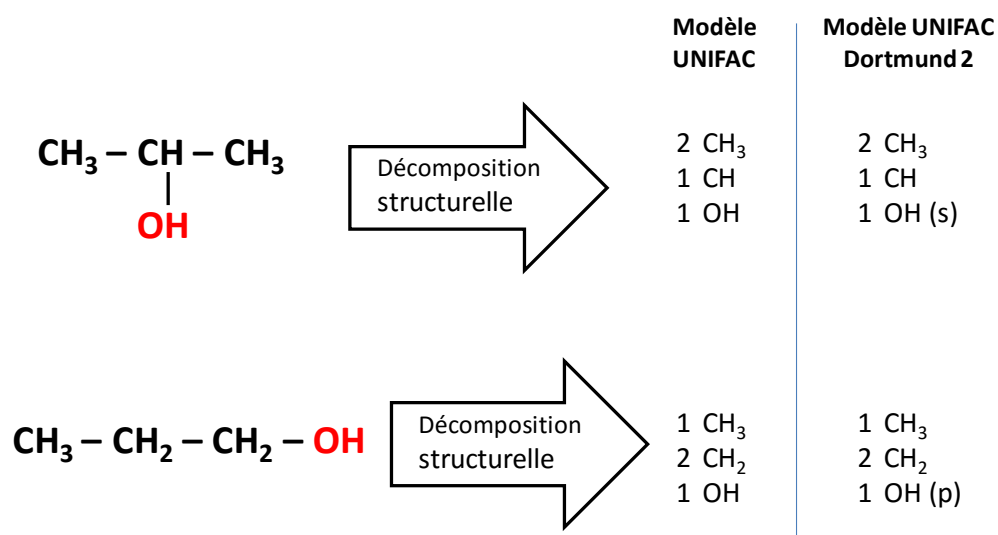


Figure 14 : décomposition du propanol en groupes fonctionnels selon la version initiale du modèle UNIFAC ou la version Dortmund qui tient compte de la position primaire (p) secondaire (s) ou tertiaire (t) du groupement OH

L'application de ces modèles présente toutefois certaines difficultés :

- il s'agit de méthodes moins précises que les modèles qui s'appuient directement sur des corrélations de données expérimentales concernant les mélanges binaires. Ceci est dû au fait que la contribution d'un groupe est toujours supposée la même, quel que soit son environnement dans la molécule qui le porte ;
- certaines structure échappent à la décomposition en groupe, il s'agit souvent de décomposés d'importance considérable (comme le méthanol), qui forment par eux même, un groupe dont les propriétés structurales (volume, surface) sont parfois très différentes de celles des autres groupes ;
- ces méthodes restent mal adaptées aux traitements des isomères puisque leur décomposition en groupe fonctionnel est identique.

Cependant, la grande force des méthodes de contribution de groupes réside dans le fait qu'elles fournissent des données pour la conception ou l'utilisation de nouvelles molécules alors qu'il n'existe pas de données disponibles. Ainsi, les méthodes de contribution de groupes sont employées dans les phases préliminaires d'études des équilibres liquide-vapeur ou liquide-liquide avant de mettre en œuvre la modélisation moléculaire où des expériences sont utilisées pour obtenir des résultats plus précis sur les propriétés physico-chimiques des molécules (Harper et al. 1999).

Plusieurs méthodes de contributions de groupes ont été développées : Analytical Solution of Groups ou ASOG (Wilson et Deal, 1962), UNiVersal QUAsiChemical ou UNIQUAC (Abrams et Prausnitz, 1975) et UNiQuac Functional group Activity Coefficient ou UNIFAC (Fredenslund et al., 1975). La méthode UNIQUAC nécessite d'ajuster deux paramètres à partir de mesures d'équilibre liquide-vapeur sur les mélanges binaires, par contre pour des mélanges d'ordre supérieur (ternaires, quaternaires, ...) elle devient prédictive. Les méthodes ASOG et UNIFAC sont prédictives : les paramètres de ces méthodes sont identifiés une fois pour toutes : il n'y a plus besoin de faire des expérimentations pour calculer les propriétés de mélanges de nouvelles molécules. Ces méthodes de contribution de groupes sont utilisées quotidiennement dans l'industrie chimique, de nouveaux développements ont été réalisés pour UNIFAC (Weidlich et Gmehling, 1987 ; Larsen et al., 1987 ; Gmehling et al., 1998) ou ASOG (Kojima et Tochigi, 1979 ; Tochigi et al., 1990) afin d'étendre le domaine d'utilisation de ces méthodes ainsi que leur précision. De nouvelles méthodes telles que COSMOS-RS (Eckert et Klamt. 2002 ; Klamt. 1995), Group Contribution Solvation Model (Lin et Sandler, 1999) et le modèle Segment Contribution Solvation (Lin et Sandler. 2002), bien que validées pour un certain nombre de cas, sont toujours en cours de développement.

Les modèles qui s'appliquent aux électrolytes s'appuient essentiellement sur les travaux /1/ de Debye et Hückel (1923) qui à partir d'une description simplifiée des interactions à longue portée de type ion-ion ont donné une prédiction satisfaisante des activités des sels pour des concentrations faibles et /2/ de Pitzer (1973) qui en généralisant l'équation de Debye-Hückel ont permis une prédiction des activités des sels jusqu'à la saturation. Chen et al (1982) ont étendu le concept de composition locale développé dans le modèle NRTL (Non Random Two-Liquid) (Renon et Prausnitz, 1968) aux solutions d'électrolytes en introduisant deux paramètres importants : l'électro-neutralité locale et la répulsion entre ions de même charge. Kikic et al. (1991), afin de prendre en compte les effets des sels sur l'équilibre liquide-vapeur, ont ajouté un terme de Debye-Hückel dans l'équation UNIFAC. Cependant, dans tous les cas, Robinson et Stokes (1959), puis Achard et al. (1994) et Ben Gaïda et al. (2010) ont clairement mis en évidence la nécessité de définir l'entité ion dans une solution en termes de degré d'hydratation.

Enfin, différents auteurs comme Le Maguer (1992), Lebert et al. (2005), Gros et Dussap (2003) ou encore Peres et Macedo (1997) ont utilisé les méthodes de contribution de groupes pour prédire les propriétés physico-chimiques de milieux biologiques et alimentaires liquides ou solides, dans la mesure où le nombre de données expérimentales disponibles pour ces

systèmes est peu important. Ces méthodes sont souples d'un point de vue mathématique car elles permettent d'ajouter des termes supplémentaires afin d'étendre leur application à des systèmes plus complexes, pouvant contenir, par exemple, des polymères, des gaz dissous, des composés ioniques ou mettant en jeu des interactions spécifiques (association, solvation) (Touré et al., 2013). Le travail de Achard (1992) a permis de sélectionner un modèle prédictif qui permet de déterminer les propriétés d'équilibre à partir de la connaissance des propriétés excédentaires des différents composants en milieu liquide simple. Des auteurs comme Gros et Dussap (2003) ou Desnier-Lebert (2004) ont travaillé sur l'extension du domaine d'application de ce modèle à des systèmes plus complexes (milieux biologiques et des produits alimentaires).

I.3.2- LA STRUCTURE DU MODELE THERMODYNAMIQUE

Dans le domaine du génie chimique, de très nombreux modèles ont été développés pour des solutions non idéales. Dans ce chapitre, seul le modèle développé par Achard (1992) sera présenté puisqu'il sert de base aux travaux présentés.

I.3.2.1- Les interactions à prendre en compte

Les milieux biologiques, liquides ou solides, sont complexes en raison du nombre de constituants présents (sucres, lipides, glucides, sels, acides organiques, ...) ce qui conduit à une grande variété d'interactions entre les espèces en solution. Trois types d'interactions principales sont recensés (Achard, 1992) :

➤ les interactions de courte portée résultant des forces de dispersion et des différences de taille et de forme entre les molécules. Lorsque des molécules de nature différente sont mélangées, leur environnement n'est plus le même que dans des solutions pures. Les molécules sont en perpétuel déplacement et, en entrant en contact, induisent des modifications de leur potentiel énergétique. Ces interactions intermoléculaires ou forces de Van der Waals provoquent des écarts à l'idéalité. L'autre composante concerne la géométrie (surface, volume et forme) des molécules mélangées. Il y a une contribution d'entropie de mélange car on passe d'un état ordonné à un état plus désordonné.

➤ les interactions de nature chimique (interactions de courte portée) proviennent des propriétés chimiques de groupes présents dans les molécules. Ces propriétés sont de deux

sortes : elles résultent de phénomènes d'association avec l'établissement de liaisons hydrogène entre les groupements polaires (OH, SH, NH) quand la distance de séparation entre les molécules est modérée et de phénomènes de solvation. Ces derniers deviennent importants dans les solutions aqueuses car l'eau est une molécule fortement polaire qui intervient dans la solvation des ions, dans les liaisons hydrogène avec les sucres et les alcools.

➤ les interactions de nature électrostatique (interactions de longue portée) sont dues aux charges électriques des espèces ioniques après dissociation des électrolytes. En fonction des particules chargées présentes dans le milieu, des phénomènes électrochimiques de répulsion ou d'attraction se manifestent. Ces interactions se produisent quelle que soit la distance séparant les deux particules chargées.

Dans le domaine du génie chimique, de très nombreux modèles ont été développés pour des solutions non idéales. Ils consistent à relier les coefficients d'activités des constituants d'une solution à leurs caractéristiques physico-chimiques et à leur concentration. Une présentation des modèles de solutions non électrolytiques et des modèles de solutions d'électrolytes a été faite dans le travail de Achard (1992). Nous ne présentons ici que les principaux modèles sélectionnés pour l'étude.

I.3.3- LE MODELE ACHARD

Une approche plus globale consiste à coupler les modèles prenant en compte les interactions de courte portée et les modèles prenant en compte les interactions de longue portée. Achard (1992) a effectué un bilan des différents modèles existants puis a développé son propre modèle. Il s'agit d'un modèle combiné permettant de calculer les coefficients d'activité de solutions contenant des électrolytes et des molécules non chargées.

I.3.3.1- Structuration du modèle Achard

Le modèle Achard, plus connu sous le nom de ULPDHS (**Figure 15**), combine le modèle de contribution de groupes UNIFAC modifié par Larsen et al. (1987) (Annexe I), l'équation de Pitzer-Debye-Hückel (Pitzer, 1973 ; Pitzer et Mayorga, 1973) (Annexe II) et des équations de solvation (Annexe III). Ces dernières sont basées sur la définition du nombre d'hydratation pour chaque ion ce qui correspond au nombre de molécules d'eau supposées liées chimiquement aux espèces chargées.

Le modèle de solution ainsi construit fournit la composition détaillée de la solution (concentrations des différentes espèces chargées) et les activités des différents solutés. Les activités calculées par le modèle peuvent être comparées directement aux valeurs expérimentales d' a_w ou du pH car c'est un modèle prédictif. L'optimisation des paramètres d'interaction du modèle, déjà réalisée sur une base de données concernant des solutions binaires, permet d'utiliser le modèle pour des solutions ternaires ou plus.

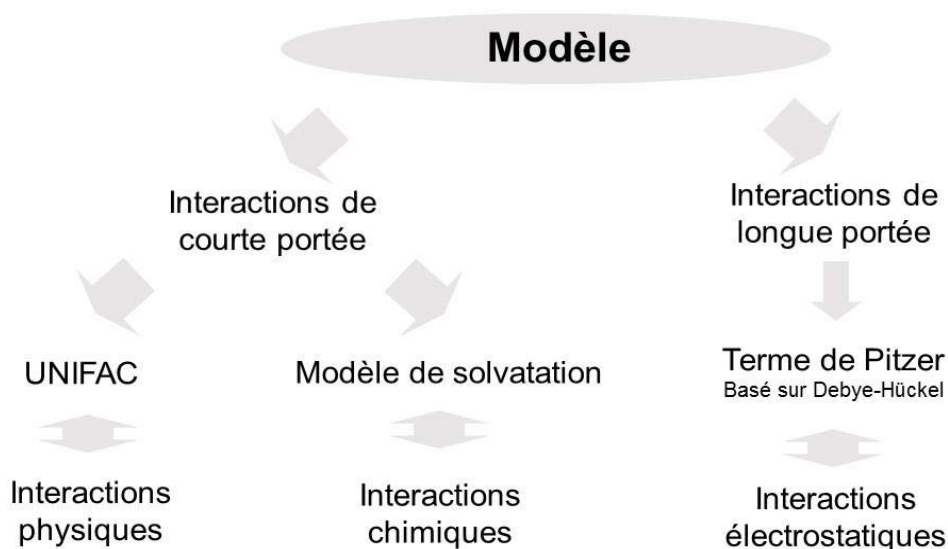


Figure 15 : Structuration du modèle de Achard (1992)

La réalisation de ce modèle a nécessité d'apporter des connaissances dans trois domaines concernant les paramètres de structure, les paramètres d'interaction et le détail des espèces présentes dans la solution :

- les paramètres de structure R_k et Q_k des ions et des groupes chargés n'étaient pas disponibles dans les tables. Leur estimation a été réalisée à partir du rayon cristallin des ions et en tenant compte des phénomènes de solvation, c'est-à-dire du nombre de molécules d'eau solvatant l'ion (Annexe IV). Achard et al. (1994) ont calculé le rayon d'un ion solvaté par les molécules d'eau. Ils ont émis l'hypothèse que les phénomènes de solvation étaient constants, ceci est justifié tant que la concentration de l'électrolyte n'est pas trop importante.

- les paramètres d'interaction entre les ions et l'eau ou les ions et les autres groupes fonctionnels des molécules ont été ajustés dans le modèle UNIFAC modifié Larsen. Ces ajustements ont été réalisés à partir de données expérimentales. Du fait du nombre limité de données expérimentales par rapport aux coefficients à identifier, les paramètres d'interaction a_{ij} ont été exprimés en fonction des énergies d'interaction u_{ij} et u_{jj} ($a_{ij} = u_{ij} - u_{jj}$).

Dans le cas des interactions eau / ions, des hypothèses ont été émises pour réduire le nombre des énergies d'interaction à identifier. En conséquence, certaines ont été fixées. Si l'on considère une solution eau-sel, il y a trois espèces : eau (w), cation (C) et anion (A). Les valeurs prises pour les u_{ij} sont $u_{CC} = u_{AA} = 2500$ K, $u_{ww} = -700$ K ; l'énergie u_{CA} est généralement prise à zéro sauf pour quelques électrolytes afin de tenir compte des fortes concentrations (Achard, 1992). Seules les interactions entre l'eau et les ions doivent être déterminées, ainsi deux paramètres sur six restent à identifier, $u_{C,w}$ et $u_{A,w}$. Dans le cas des interactions ion / groupe fonctionnel, une solution eau-alcool-électrolyte nécessite huit paramètres d'interaction supplémentaires, des hypothèses permettent de réduire ce nombre à quatre.

➤ une procédure a été développée pour déterminer de façon automatique le nombre, la nature et la concentration des espèces pour accéder aux propriétés d'activité (Achard et al., 1994). Elle est basée sur la résolution des relations d'équilibres, l'hypothèse d'électro-neutralité et l'équilibre stœchiométrique. L'étude thermodynamique de solutions doit tenir compte des phénomènes d'équilibres multiples dus à la dissociation partielle des constituants. Par exemple, lorsque l'on dissout du Na_2HPO_4 dans l'eau, on obtient les espèces chimiques : Na^+ , H^+ , OH^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4 . Les espèces concernées par ces dissociations sont les acides carboxyliques (organiques, gras), les acides aminés, les bases organiques (bases azotées), les acides faibles inorganiques (H_3PO_4 , H_2CO_3), les bases faibles inorganiques (NH_3) et tous les sels d'acides ou de bases faibles. Ces nouvelles espèces chargées électriquement modifient les caractéristiques physico-chimiques, la force ionique, et créent des interactions électrostatiques qui contribuent à la non-idéalité de la solution.

Le modèle Achard est un modèle original, son avantage, par rapport aux modèles précédemment présenté, est son caractère prédictif lié à l'approche par une méthode de contribution de groupe. Ce modèle nécessite en effet moins de paramètres et il est plus précis que le modèle NRTL qui sert souvent de référence dans le domaine des solutions électrolytiques. Son application pour la représentation des propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses électrolytiques (concentration < 6 moles.kg⁻¹) a donné des résultats très satisfaisants.

Le modèle Achard a été couplé à une méthodologie de résolution des équilibres multiples pour représenter les propriétés thermodynamiques des solutions réelles. Ce couplage

a permis de développer le logiciel MultiEquilibres ou Multieq⁴ au sein du Laboratoire de Génie Chimique et Biochimique de l'Université Blaise Pascal (**Figure 16**) (Achard, 1992).

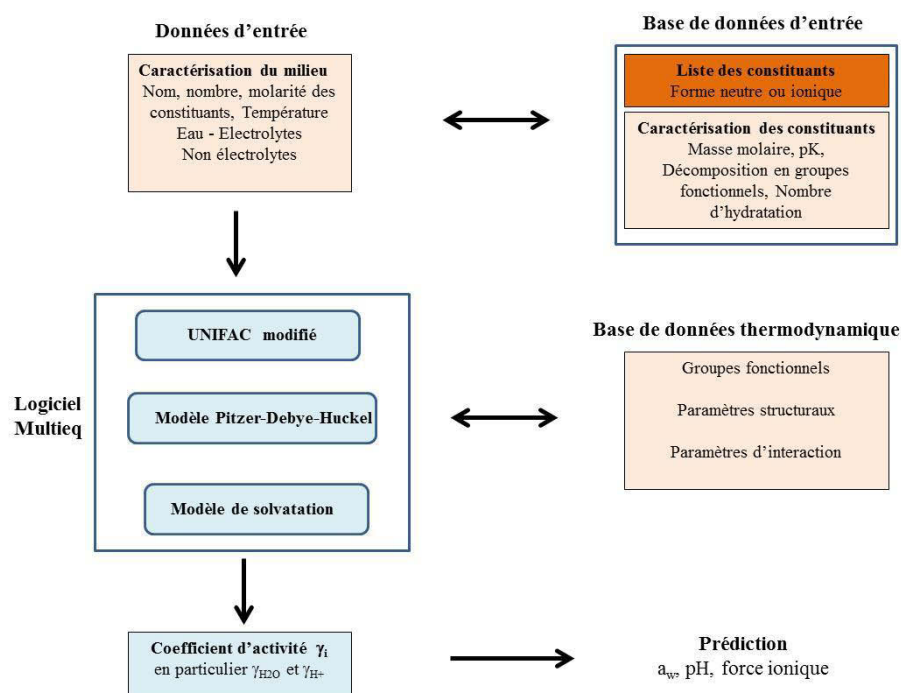


Figure 16 : Structuration des données et fonctionnement du logiciel Multieq

I.3.3.2- Gestion des espèces chimiques

Le modèle Achard comprend un module de détermination automatique des espèces chimiques présentes. En effet, il faut tenir compte des décompositions ainsi que des solvations qui peuvent se produire. La **Figure 17** montre deux situations possibles, l'une pour un sucre et l'autre pour une solution de soude.

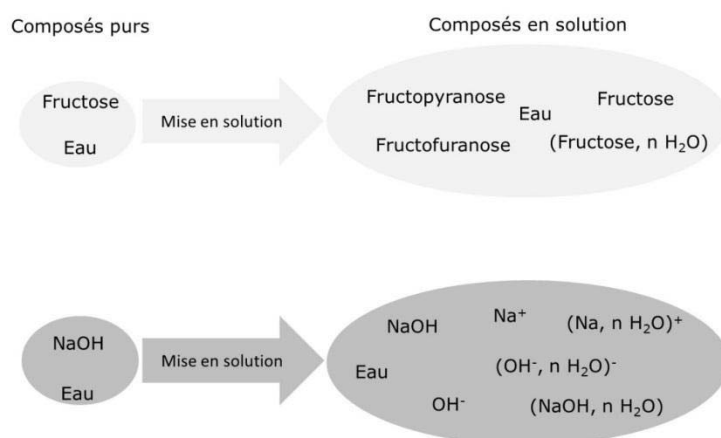


Figure 17 : Détermination des espèces chimiques présentes dans un milieu

⁴ Par la suite, les dénominations ULPDHS et Multieq seront utilisés indifféremment

I.3.3.3- Décomposition en groupes fonctionnels

Pour pouvoir fonctionner, le modèle Achari nécessite une description de chaque espèce chimique présente en solution. Chaque espèce doit être décomposée en groupes fonctionnels présents selon la liste des groupes présents dans UNIFAC-Larsen (Annexe IV). Plusieurs cas sont possibles suivant que le composé est un électrolyte ou non, un acide (ou une base) ou un polyacide (ou une polybase) :

➤ composé non électrolyte : il est simplement nécessaire de connaître le masse molaire du composé ainsi que sa décomposition en groupes fonctionnels. La **Figure 18** montre l'exemple du 2-butanol et du saccharose.

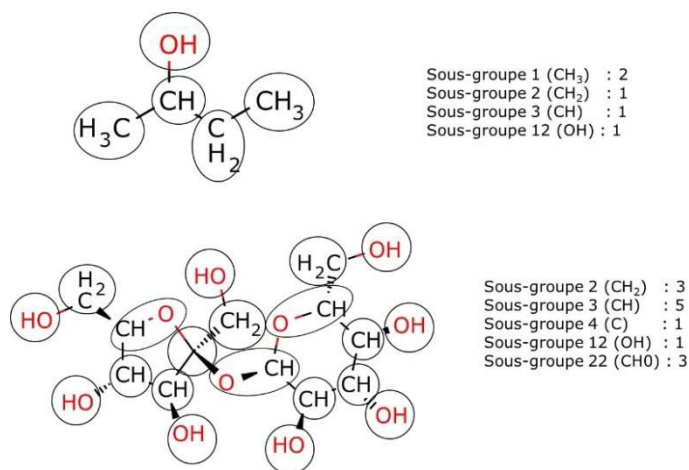


Figure 18 : Décomposition en groupes fonctionnels du 2-butanol et du saccharose

➤ composé de type acide (ou base) ou polyacide : il faut connaître en plus la ou les valeur(s) de pK_a. L'exemple de l'acide butyrique (CH₃-CH₂-CH₂-COOH) est développé dans la **Figure 19**. Le pK_a est égal à 4,83. Sur cette figure est aussi représenté le diagramme de distribution des formes.

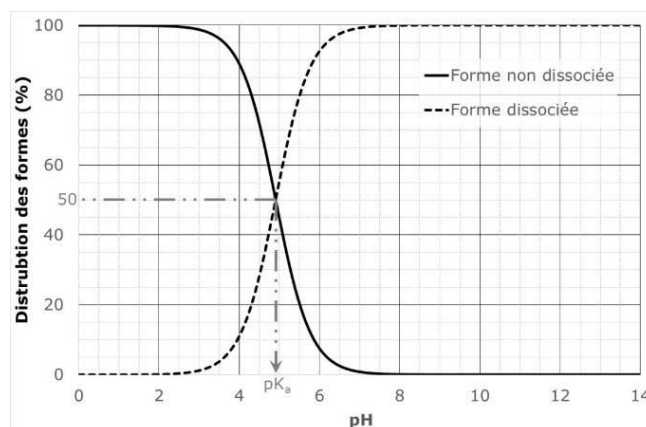


Figure 19 : Décomposition en groupes fonctionnels de l'acide butyrique

➤ composé de type acide aminé : lorsque les acides aminés sont présents en solution aqueuse et à un pH proche du point isoélectrique (pI), ils sont présents sous la forme d'un zwitterion, forme portant à la fois une charge positive et une charge négative. La **Figure 20** illustre le cas de la valine, ainsi que les domaines d'existence de chaque forme en fonction du pH. Les pKa de la valine sont égaux à 2,3 et 9,7 et le pI est égal à 6,0.

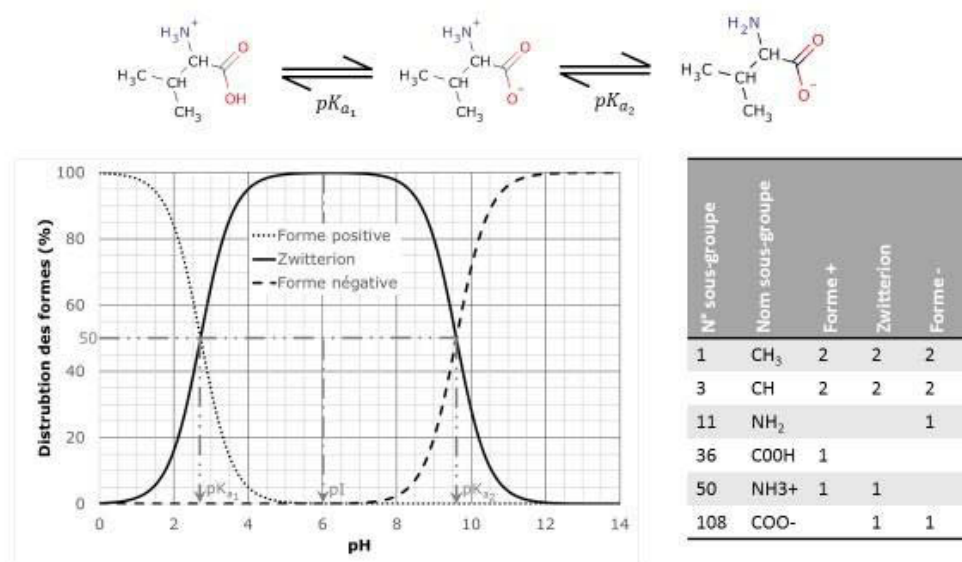


Figure 20 : Décomposition en groupes fonctionnels de la valine

➤ composé de type sel : en solution aqueuse, un sel se dissocie en deux ou plusieurs ions. Ensuite chaque ion se lie soit avec OH⁻ soit avec H⁺ pour donner une base ou un acide. Ainsi, pour le chlorure de sodium :



puis :



et :



Enfin, il faut tenir compte des phénomènes de solvation des ions comme cela a été évoqué précédemment (**Figure 17**).

I.3.3.4- Avantages et inconvénients du modèle Achard

De par sa structure, le modèle Achard est un modèle prédictif. Si l'on considère une solution d'électrolytes mixtes (ex: eau - NaCl - KCl), il est possible de calculer les activités de toutes les espèces et constituants du milieu, car les paramètres d'interaction sont déterminés uniquement à partir de systèmes binaires eau-électrolyte. Toutefois c'est un modèle de solution aqueuse où l'eau doit toujours figurer dans les constituants du système.

Ce modèle a plusieurs avantages :

- ✓ il permet de calculer le pH, la concentration et les activités de toutes les espèces en solution ;

- ✓ la structure mise en place pour représenter les phénomènes d'équilibres multiples est suffisamment souple pour réaliser le traitement de solutions très complexes contenant ou non des solutés participant aux équilibres de dissociation ;

- ✓ toutes les solutions contenant des solutés peu concentrés peuvent être considérées, quelle que soit leur complexité et la nature des espèces présentes.

Il a néanmoins des limites qui sont liées à la qualité et la quantité des données expérimentales servant aux ajustements des paramètres :

- ✗ les énergies d'interaction qui ne sont pas disponibles ont été mises à zéro ;

- ✗ les concentrations des constituants gazeux NH_3 et CO_2 , sont supposées être très basses et les paramètres d'interaction a_{ij} concernant ces gaz ont été mis à zéro ;

- ✗ pour le groupe H_2PO_4^- , issu de la dissociation d'un électrolyte faible, les énergies d'interaction u_{ij} auraient dû être ajustées en considérant des réactions de dissociation et en conséquence toutes les formes existantes (HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}). Les données de la littérature ont été obtenues à pH acide où l'ion H_2PO_4^- est prépondérant et les autres formes négligeables. Achard (1992) a ainsi utilisé les seuls paramètres de structure disponibles c'est-à-dire ceux de H_2PO_4^- . Par la suite, Desnier-Lebert (2004) a ainsi optimisé certains des paramètres concernant les phosphates ;

✕ pour des solutions contenant des concentrations importantes d'acides ou de bases organiques, d'acides aminés ($m > 1$ mole/kg d'eau), les énergies d'interaction entre les ions et les groupes fonctionnels comme COOH, NH₂ n'ont pas pu être obtenues du fait du peu de données expérimentales.

I.4- APPLICATION AUX MILIEUX BIOLOGIQUES

I.4.1- APPLICATION AUX MILIEUX SIMPLES

Le modèle Achard a été appliqué avec succès dans le calcul de pH de nombreux mélanges rencontrés en industrie alimentaire ou biologique (solution d'acide, de base, milieux de fermentation, produits alimentaire liquides). Aussi, il permet de distinguer des sucres tels que le glucose et le fructose. Cependant, il ne permet pas de séparer les formes α et β .

Ce modèle a été repris par Desnier-Lebert (2004), dans le cadre d'une étude en microbiologie prévisionnelle, pour estimer les propriétés thermodynamiques (activité de l'eau, pH) de milieux de culture de *Listeria innocua*. La prédiction de l'activité de l'eau, par exemple, dans des tampons phosphates dilués (en présence de sel de sodium, de potassium ou de lithium) a été satisfaisante ; celle du pH, cependant, a nécessité l'ajustement de paramètres d'interactions entre les cations et les anions pour l'obtention de résultats satisfaisants.

L'application du modèle Achard a été également étendue à des systèmes plus complexes contenant des acides aminés, des peptones comme la gélatine.

I.4.2- INTEGRATION DE MILIEUX COMPLEXES DANS LE MODELE THERMODYNAMIQUE

La prise en compte de milieux complexes tels que le sont certains constituants (peptone, tryptone, extrait de viande, ...) de milieux de culture de microorganismes ou des milieux alimentaires liquides ou solides peut être réalisée selon trois approches :

- 1) décrire de façon exhaustive l'ensemble des composés présents dans le milieu.
Cependant, trois difficultés majeures apparaissent :

- pour des milieux biologiques tels que la viande ou issus d'une hydrolyse plus ou moins de macromolécules (protéines, polyholosides, ...), il est impossible de connaître l'ensemble des composés.
- lorsque le nombre de composés est grand, des phénomènes de complexation, qui ne sont pas pris en compte par le modèle thermodynamique, peuvent apparaître modifiant ainsi les activités ;
- pour la plus grande partie des composés, plusieurs propriétés sont inconnues tels que la masse molaire ou les pK_a : ainsi parmi les dipeptides possibles, seuls les pK_a d'environ 10% ont été mesurés.

2) approximer le milieu par ses principaux constituants. A nouveau, plusieurs difficultés sont présentes :

- comment choisir les constituants ? Faut-il se contenter de prendre les plus importants (en termes de masse ou de pourcentage) ? Le risque est de ne pas prendre en compte un constituant présent en faible quantité mais ayant une forte influence comme par exemple un sel.
- combien faut-il prendre de constituants ? Il est nécessaire que le nombre soit suffisamment important pour refléter la composition du milieu mais suffisamment faible pour limiter les calculs. Par exemple, s'il y a 50 constituants dans le milieu et que l'on choisisse d'en prendre 10, il y a $\binom{50}{10}$ combinaisons soit 10 272 278 170 combinaisons à tester !

3) créer une molécule fictive ayant le même comportement que le milieu. Cette molécule doit permettre de prédire le pH et l' a_w du milieu à différentes concentrations, en présence de différents additifs tels que des acides, de acides organiques, des sels, des sels d'acides organiques, des sucres afin de pouvoir simuler l'évolution du milieu lors d'opérations comme le séchage ou le salage/saumurage ou le marinage.

I.4.3- CONCLUSION SUR L'UTILISATION DU MODELE DE PREDICTION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE MILIEUX BIOLOGIQUES

Les propriétés thermodynamiques d'un mélange dépendent de forces qui existent entre les espèces présentes dans le mélange. Lorsque les électrolytes sont considérés, le système est caractérisé par la présence d'une part d'espèces moléculaires et de l'autre d'espèces ioniques, ce qui entraîne trois types différents d'interactions: ion-ion, molécule-molécule et ion-molécule. Les interactions ion-ion sont régies par des forces électrostatiques entre les ions qui ont une portée beaucoup plus importante que les forces intermoléculaires. Les interactions molécule-molécule et ion-molécule sont connus pour être de courte portée dans la nature. L'enthalpie libre en excès (g^E) des systèmes contenant des électrolytes peut être considérée comme la somme de deux termes, l'un en rapport avec les forces de longue portée (ou Long Range) entre les ions ($g^{E, RL}$) et l'autre à des forces à courte portée (ou Short Range) entre toutes les espèces ($g^{E, SR}$). De nombreuses propriétés physiques et physico-chimiques peuvent être déduites de l'énergie d'excès de Gibbs.

Le modèle de solution ULPDHS développée par Achard et al. (1994) a été utilisé pour estimer l'ordre de grandeur de l'écart de toutes les espèces, chargé ou non, par rapport à une solution idéale infiniment diluée. Le modèle est formé par la juxtaposition de trois contributions qui tiennent compte des facteurs liés à la taille des molécules présentes, les effets électrostatiques pour les espèces chargées et la solvation de certaines formes ioniques.

La combinaison de ces trois contributions est la base du modèle de solution. Elle permet de calculer les activités des différentes espèces. Ces calculs sont combinés avec des équations d'équilibre thermodynamique qui utilisent les constantes d'équilibre (pKa) définies à dilution infinie et généralement prévues dans les tableaux de références. Les coefficients d'activité donnent accès à des propriétés telles que l'activité de l'eau, la pression osmotique, l'abaissement du point de congélation, l'augmentation de la température d'ébullition, la force ionique, le pH et l'acidité. Le logiciel gère plusieurs types de données, le mode de fonctionnement de ce logiciel sera détaillé dans la partie qui suit.

L'utilisation la plus prometteuse du modèle thermodynamique est son incorporation dans des simulateurs de procédés. Cette étape nécessite un travail supplémentaire qui passe par la création d'un réseau de neurone.

I.5- PRINCIPE ET STRUCTURE D'UN RESEAU DE NEURONES

Les calculs avec le modèle thermodynamique sont très (trop ?) longs, de plus son utilisation avec le logiciel Multieq n'est pas simple d'usage bien qu'il puisse constituer une aide à la formation de nouveaux produits (substitution d'un composé par un autre). Pour pallier à cet inconvénient et permettre de diffuser l'outil, il est nécessaire de faire un modèle de modèle c'est-à-dire un modèle du modèle thermodynamique utilisé sur Multieq. Un des moyens qui le permette est la construction d'un réseau de neurones mimétique du modèle thermodynamique. Le principe de fonctionnement du réseau de neurone est basé sur le fonctionnement du neurone biologique.

I.5.1- LE NEURONE BIOLOGIQUE

Les neurones sont les éléments de base du système nerveux central. Chaque neurone est constitué de trois principales composantes : les dendrites, le corps cellulaire et l'axone (**Figure 21**). Les dendrites forment un maillage de récepteurs nerveux qui permettent d'acheminer vers le corps du neurone des signaux électriques en provenance d'autres neurones. Celui-ci agit comme un intégrateur en accumulant des charges électriques. Lorsque le neurone devient suffisamment excité (lorsque la charge accumulée dépasse un certain seuil), par un processus électrochimique, il engendre un potentiel électrique qui se propage à travers son axone pour éventuellement venir exciter d'autres neurones.

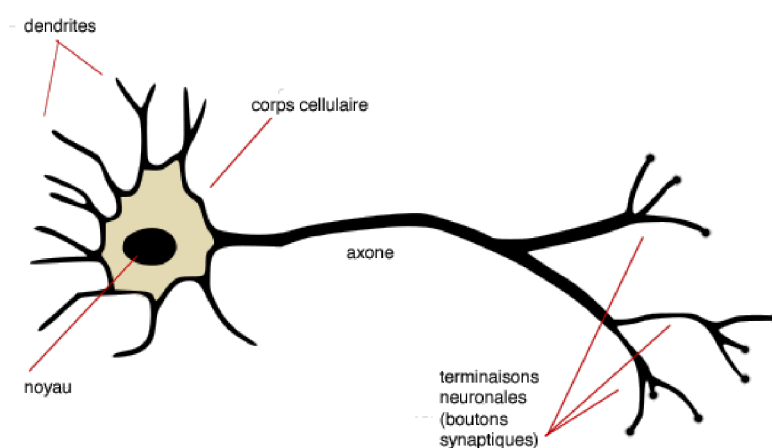


Figure 21 : Structure d'un neurone

Le corps cellulaire correspond au sommateur à seuil. Le schéma classique présenté par les biologistes est celui d'un soma effectuant une sommation des influx nerveux transmis par

ses dendrites. Si la sommation dépasse un seuil, le neurone répond par un influx nerveux ou potentiel d'action qui se propage le long de son axone. Si la sommation est inférieure à ce seuil, le neurone reste inactif (**Figure 22**)

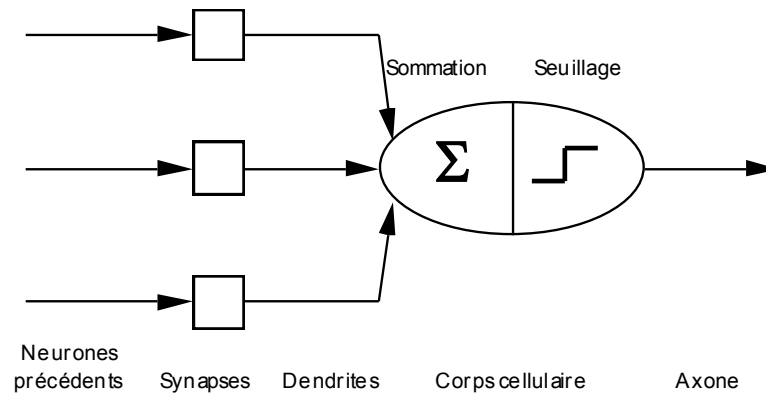


Figure 22 : Schéma classique de la sommation à seuil

Le point de contact entre l'axone d'un neurone et la dendrite d'un autre neurone est appelé synapse (**Figure 23**). C'est l'arrangement spatial des neurones et leur axone ainsi que la qualité des connexions synaptiques individuelles qui détermine la fonction précise d'un réseau de neurone biologique. C'est en se basant sur ces connaissances que le modèle mathématique a été défini.

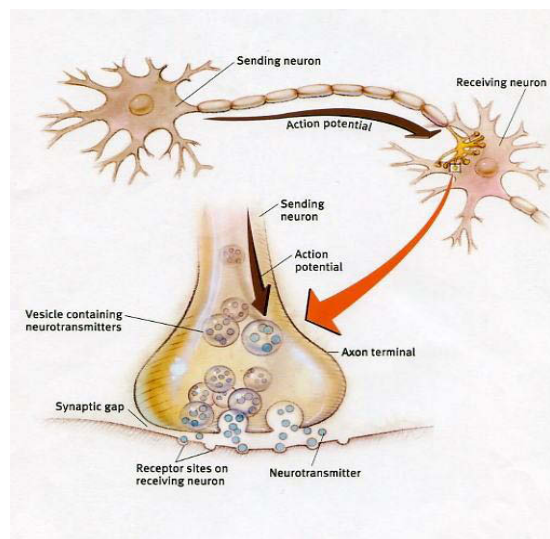


Figure 23 : Schéma général d'une synapse

I.5.2- LE NEURONE FORMEL

Le neurone formel est une modélisation mathématique qui reprend les principes du fonctionnement du neurone biologique, en particulier la sommation des entrées. Les réseaux

de neurones formels sont constitués d'unités interconnectées de neurones formels et les synapses sont représentées par des couplages variables. L'efficacité d'une connexion synaptique représente un poids sur un neurone formel. Un poids négatif vient inhiber une entrée, alors qu'un poids positif vient l'accentuer. Chaque neurone artificiel transforme l'ensemble des informations qu'il reçoit en un signal de sortie qui est envoyé à d'autres neurones. Le neurone formel réalise une somme pondérée de ses entrées en multipliant chaque signal d'entrée par le coefficient synaptique correspondant, ajoute les entrées pondérées pour obtenir la simulation totale, puis calcule son activité à l'aide d'une fonction de transfert pour obtenir sa sortie (**Figure 24**).

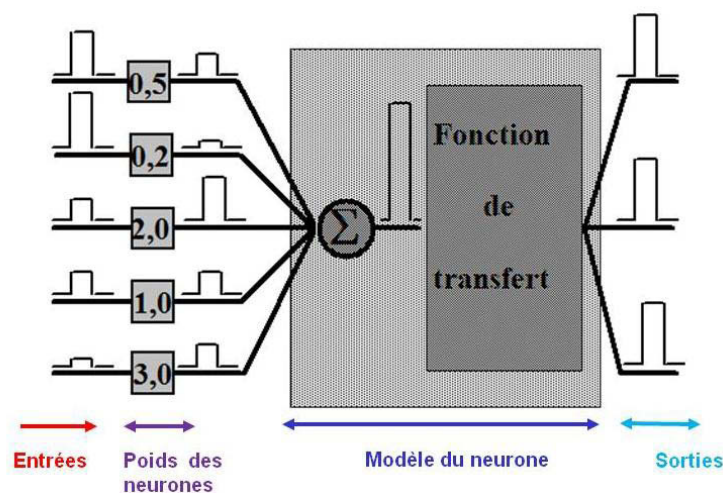


Figure 24 : Représentation du modèle d'un neurone formel

Le comportement du neurone formel dépend de la fonction d'activation. Différentes fonctions de transfert peuvent être utilisées comme fonction d'activation du neurone (Annexe VI) les plus courantes étant les fonctions «seuil», «linéaire» et «sigmoïde».

Le maillage de plusieurs neurones organisé en couches définit un réseau de neurones multicouche ou perceptron multicouche (PMC). Le réseau de neurones multicouche est l'un des plus utilisés pour les problèmes d'approximation, de classification et de prédiction. Les réseaux de neurones multicouches sont constitués d'au moins trois couches : une couche de neurones d'entrée, une couche de neurones cachés et une couche de neurones de sortie (**Figure 25**). Pour spécifier la structure d'un réseau, il faut choisir le nombre de couches cachées et le nombre de neurones sur chaque couche. Les données qui sont introduites par la couche d'entrée se déplacent uniquement dans un sens à travers les couches et le résultat est affiché par la couche de sortie. En prenant les sorties d'une couche et on les injectant comme

entrées de la couche suivante, les neurones d'une même couche sont tous branchés aux entrées et un poids est associé à chacune des connexions. Les connexions déterminent les influences possibles et les coefficients synaptiques indiquent l'intensité de ces influences.

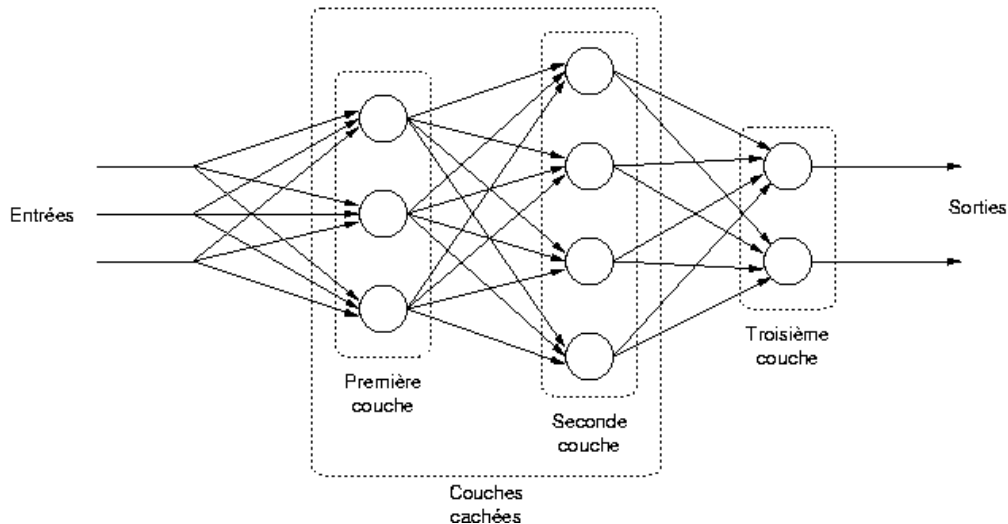


Figure 25 : Représentation d'un réseau de neurone multicouche

Parmi les propriétés souhaitables pour un réseau de neurones, la plus fondamentale est la capacité d'apprentissage. L'apprentissage se traduit par une modification de l'efficacité synaptique, c'est-à-dire par un changement dans la valeur des poids qui relient les neurones d'une couche à l'autre. Il existe plusieurs méthodes d'apprentissage pour un réseau de neurone formel. Elles se distinguent principalement du fait que l'on donne au réseau les entrées et les sorties souhaitées (apprentissage supervisé ou avec professeur) ou uniquement que les entrées (apprentissage non supervisé ou sans professeur).

Pour enseigner une tâche à un réseau de neurones, on présente au réseau des exemples d'apprentissage, c'est-à-dire des jeux d'activités des neurones d'entrée ainsi que les activités des neurones de sortie. Il suffit alors de minimiser l'écart entre la (ou les) sortie(s) du réseau et la (ou les) sortie(s) souhaitée(s). Pour cela, les coefficients synaptiques des connexions sont modifiés afin que le réseau donne une (ou des) sortie(s) plus proche(s) de celle(s) souhaitée(s). On change chaque coefficient d'une quantité proportionnelle au taux de changement de la fonction coût (qui représente l'erreur totale des neurones de sortie) en fonction du changement du coefficient synaptique.

Dans le cas d'un apprentissage non supervisé, il n'y a pas de signal d'erreur comme dans le cas du supervisé. Plusieurs méthodes générales permettent au réseau d'ajuster automatiquement ses coefficients synaptiques et de réagir aux motifs qui lui sont soumis.

Toutes ces procédures ont deux caractéristiques communes : elles se fondent, implicitement ou explicitement, sur une notion de qualité des représentations, et elles modifient les coefficients synaptiques afin d'augmenter la qualité des représentations extraites par les neurones cachés.

I.6- CONCLUSION

Le modèle de Achard et al. (1994) a principalement été utilisé pour la prédiction des propriétés d'équilibres de solutions binaires ou ternaires. Velezmoro et Mereilles (1998) ont pu prédire des a_w de solutions contenant des acides organiques (acides malique, tartrique et citrique) puis, Gros et Dussap (2003) l'ont appliqué avec succès à la prédiction des propriétés physico-chimiques d'un milieu complexe : un modèle lait. Cette application montre la capacité d'un tel modèle et doit être étendue à d'autres produits alimentaires.

Dans le domaine alimentaire, les aliments sont des produits dont la composition détaillée n'est pas toujours connue. Les concentrations des principaux constituants peuvent être mesurées ou sont parfois données dans des tables. La composition des aliments liquides peut être simplifiée afin d'obtenir un modèle de l'aliment comme dans le cas du lait dans le travail de Gros et Dussap (2003). L'ultime étape est de pouvoir prédire les propriétés physico-chimiques des aliments solides.

L'objectif de ce travail est de prédire le pH et l'activité de l'eau de denrées alimentaire tels que la viande de porc, la viande de volaille, la chair de poisson et des fromages, à l'aide du modèle thermodynamique de Achard. Pour mener à bien ce travail, il est nécessaire de créer une base de données quasi inexistante avec des mesures fiables et précises pour ces aliments dans divers conditions de traitement (salage, acidification). Une deuxième étape consiste à créer une molécule fictive mimant le comportement des aliments en présence ou non d'un sel ou/et d'un acide organique. Dans cette étape de création, la composition en protéines et en acides gras permettra d'orienter le choix des groupes fonctionnels et leur nombre. La troisième étape consiste en la validation des molécules fictives créées dans différentes conditions de pH et d' a_w . La dernière étape consistera à créer un réseau de neurones afin de pouvoir intégrer plus facilement les molécules créées dans des simulateurs de procédés.

II : Matériels et Méthodes

II.1- MATERIELS

Pour ce travail, nous avons réalisé des courbes de titration et des courbes de sorption de produits carnés et de produits laitiers.

II.1.1- LES ECHANTILLONS

Le travail réalisé avait pour but de montrer les capacités du modèle ULPDHS à prédire correctement les pH et les a_w de produits carnés et de produits laitiers. Les expériences ont donc été réalisées sur des produits commerciaux, éventuellement déjà affinés pour les fromages.

Les produits carnés : les échantillons sont des rôtis de porc et de bœuf, des filets de cabillaud, des filets de saumon et des escalopes de volaille achetés en grande surface au rayon frais. Ils sont emballés individuellement dans du papier film et conservés à -18°C au congélateur. La veille des analyses, ils sont placés au frigo à 4°C .

Les produits laitiers : les échantillons sont du Comté, de l'Edam, de l'Emmental et du Fromage Frais achetés en grande surface. Ils sont conservés dans leur emballage au frigo à 4°C .

II.1.2- PRODUITS CHIMIQUES

Pour la validation des modèles que nous avons développés, nous avons créé une banque de cinétique de sorption et de titration. Pour valider dans un large domaine les modèles, nous avons aussi réalisé des courbes de sorption et de titration des différents produits testés avec un acide ou un sel ou un sel d'acide ainsi qu'avec un acide et un sel. Les sels et acides utilisés sont référencés dans le **Tableau 4**.

Tableau 4 : Liste des produits et leur référence

Produit	Marque	Référence	Formule chimique
Acide acétique	SIGMA- ALDRICH	SZBC2350V	C ₂ H ₄ O ₂
Acide ascorbique	ACROS ORGANICS	A0268579	C ₆ H ₈ O ₆
Acide citrique	ACROS ORGANICS	77929	C ₆ H ₈ O ₇
Acide lactique	FLUKA	1697751	C ₃ H ₆ O ₃
Chlorure de Calcium di-hydraté	ACROS ORGANICS	A0268645	CaCl ₂ 2H ₂ O
Chlorure d'Hydrogène	FLUKA	40703092	HCl
Chlorure de Potassium	SIGMA-ALDRICH	BCBN9454V	KCl
Chlorure de Sodium	SIGMA-ALDRICH	SZBD1560V	NaCl
Hydroxyde de Sodium	RIEDEL-DE HAËN	06213	NaOH
Nitrite de sodium	SIGMA- ALDRICH	237213	NaNO ₂
Nitrate de sodium	SIGMA- ALDRICH	S5506	NaNO ₃
Nitrite de potassium	SIGMA- ALDRICH	12654	KNO ₂
Nitrate de potassium	SIGMA- ALDRICH	P8394	KNO ₃
Acétate de sodium	SIGMA- ALDRICH	S2889	C ₂ H ₃ NaO ₂
Acétate de potassium	SIGMA- ALDRICH	P5708	C ₂ H ₃ KO ₂
Lactate de sodium	SIGMA-ALDRICH	71718	C ₃ H ₅ NaO ₃
Lactate de potassium	FLUKA	60389-259-F	C ₃ H ₅ KO ₃

Le **Tableau 5** regroupe l'ensemble des différents traitements « aliment-additif » réalisées pour mesurer les courbes de sorption

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des expérimentations faites pour les courbes de sorption

	Porc	Poisson	Poulet	Fromages
	Proportions et température de mesure de l'a _w			
Additif	Aucun 5°C ; 15°C ; 25°C 35°C ; 45°C	Aucun 25°C	Aucun 25°C	Aucun 25°C 35°C ; 45°C
NaCl	5% ; 10% ; 15% 25°C	5% ; 10% ; 15% 25°C	5% ; 10% ; 15% 25°C	5% ; 10% ; 15% 25°C
KCl	5% ; 10% 25°C	5% ; 10% 25°C		5% ; 10% 25°C
CaCl ₂	5% ; 10% 25°C		5% ; 10% 25°C	
KNO ₂	50 g/l, 100 g/l, Cuisson 60s/90°C 25°C			
KNO ₃				
NaNO ₂				
NaNO ₃				
NaCl				

Le **Tableau 6** regroupe les différentes combinaisons « aliment-additif » réalisées pour mesurer les courbes de titration.

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des expérimentations faites pour les courbes de titration

	Poisson ; Poulet	Bœuf ; Porc	Fromages
	Pourcentage (w/w)		
Additif	Aucun	Aucun	Aucun
Acide acétique	1% ; 2% ; 3%	1% ; 2% ; 3%	1% ; 2% ; 3%
Acide ascorbique	1% ; 2% ; 3%	1% ; 2% ; 3%	1% ; 2% ; 3%
Acide citrique	1% ; 2% ; 3%	1% ; 2% ; 3%	1% ; 2% ; 3%
Acide lactique	1% ; 2% ; 3%	1% ; 2% ; 3%	1% ; 2% ; 3%
Acétate de Potassium		0.5% ; 1.5%	1% ; 3%
Acétate de sodium		0.5% ; 1.5%	1% ; 3%
Citrate de potassium		0.5% ; 1.5%	
Citrate de Sodium		0.5% ; 1.5%	
Lactate de Potassium			1% ; 3%
Lactate de sodium			1% ; 3%
NaCl		5% ; 10%	5% ; 10%
KCl		5% ; 10%	5% ; 10%
Acide acétique + NaCl		3%+5%	1% + 5% ; 3%+5%
Acide citrique + NaCl		3%+5%	1% + 5% ; 3%+5%
Acide lactique + NaCl		3%+5%	1% + 5% ; 3%+5%

II.1.3- APPAREILLAGE

II.1.3.1- le pH-mètre

Le pH a été mesuré à l'aide du pH mètre SevenMulti (Mettler Tolédo, Viroflay, France) équipé d'une sonde InLab SolidsPro dotée d'une sonde de température intégrée (Mettler Tolédo). Les caractéristiques techniques du pH mètre et de la sonde sont présentées respectivement dans le **Tableau 7** et le **Tableau 8**.

Un étalonnage hebdomadaire est réalisé à l'aide des tampons 2,00 ; 4,01 ; 7,00 ; 9,21 et 11,00 (Hanna instrument, France).

Tableau 7 : caractéristique de pH mètre

		Seven Multi Mettler Toledo
Résolution		+/- 0,001 upH
Plage de mesure	pH	-2,000 – 20,000
	Précision relative	+/- 0,001 upH
	mV	+/- 1999,9
	Température	-30.0 – 130.0°C
	Précision relative	+/- 0,1 °C
Point de calibrage		3
		7,00 - 4,01 - 9,21
Sonde de pH associée		Inlab SolidsPro

Tableau 8 : Caractéristique de la sonde de pH

Sonde		Inlab Solids Pro Mettler Toledo
Domaine	pH	1 - 11
	Température	0 - 80°C
Sonde température		NTC 30kOhm
Tige	Matériau	Verre
	longueur	25 mm
	Diamètre	6 mm
Electrode mesure	Tampon	Argenthal
	Membrane	Verre LoT
Résistance de la membrane (25°C)		< 250 MOhm
Conservation		3 mol/L KCl

Argenthal : $\text{AgCl} - \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

II.1.3.2- l' a_w - mètre

L' a_w est mesuré à l'aide de l' a_w mètre LabMASTER- a_w (Novasina, Suisse). Cet appareil mesure l' a_w d'un produit en équilibre en humidité et en température. Il comporte une sonde d'humidité électronique CM-2 spécifique doté d'une cellule résistive électrolytique basée sur la technologie Novalyte de Novasina. La température à l'intérieur de l'échantillon doit être constante et égale à celle de la surface. Ceci est assuré par thermorégulation par l'appareil de mesure qui est équipé d'un effet Peltier. Ainsi, l'appareil dispose de deux chambres : une chambre de mise en équilibre thermique du produit et une chambre de mesure d' a_w (Figure 26). La plage de régulation de température dans les chambres est comprise entre 0 ° C et 50 ° C, avec une précision de +/- 0,1 ° C et une résolution de +/- 0,1 °C. La plage de mesure d' a_w est de 0,03 à 1,00. La reproductibilité des mesures est comprise entre +/- 0,002 unité a_w . La précision est de +/- 0,01 unité a_w et la résolution de +/- 0,001 unité a_w . L'étalonnage est réalisé à l'aide de cinq points de référence d' a_w vendus par Novasina : 0,11 ; 0,33 ; 0,75 ; 0,90 et 0,98 au moins une fois par semaine. L'étalonnage est également vérifié avec des solutions concentrées en NaCl et en KCl pour des a_w comprises entre 0,850 et 0,999. Les concentration en NaCl et KCl sont déterminées à l'aide des équations de (Pitzer et Mayorga, 1973), le **Tableau 9** présente les différentes concentrations en sels utilisées et les a_w correspondantes en fonction de la température.

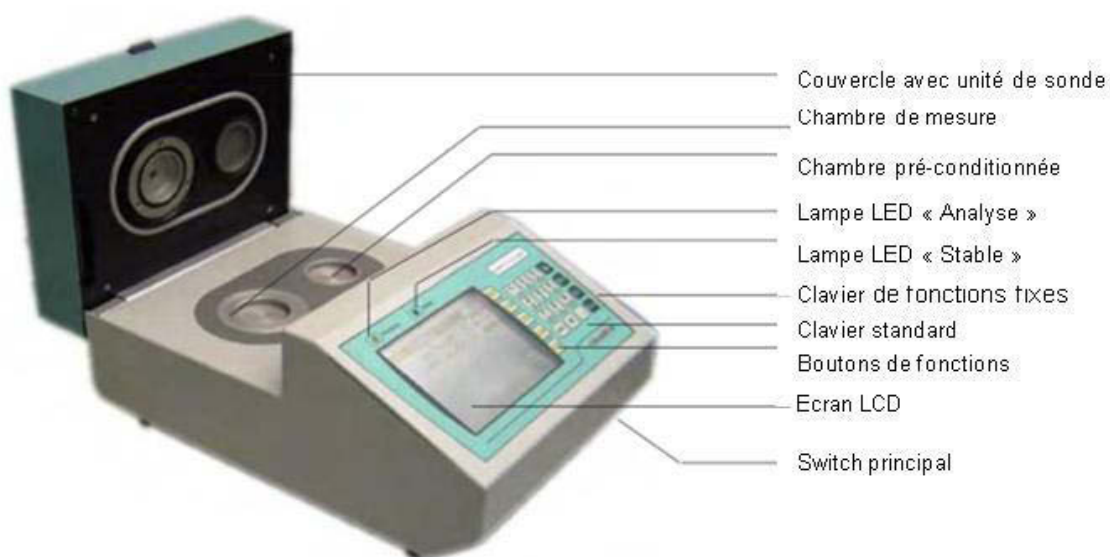


Figure 26 : Vue d'ensemble de l' a_w mètre

Tableau 9 : Concentration en NaCl et KCl pour l'étalonnage de l' a_w -mètre

M (moles/kg eau)	masse NaCl pour 100ml (g)	5°C	15°C	25°C	35°C
0,0	0,00	1	1	1	1
0,5	2,92	0,9838	0,9837	0,9835	0,9834
1,0	5,84	0,9675	0,9672	0,9668	0,9665
1,5	8,77	0,9507	0,9501	0,9495	0,9491
2,0	11,69	0,9331	0,9323	0,9315	0,9308
2,5	14,61	0,9147	0,9137	0,9127	0,9119
3,0	17,53	0,8955	0,8943	0,8931	0,8921
3,5	20,46	0,8755	0,874	0,8727	0,8715
4,0	23,38	0,8547	0,853	0,8515	0,8501

M (moles/kg eau)	masse KCl pour 100ml (g)	5°C	15°C	25°C	35°C
0,0	0,00	1,000	1,000	1,000	1,000
0,5	3,73	0,984	0,984	0,984	0,984
1,0	7,46	0,969	0,968	0,968	0,968
1,5	11,18	0,953	0,953	0,952	0,952
2,0	14,91	0,938	0,937	0,936	0,936
2,5	18,64	0,922	0,921	0,920	0,919
3,0	22,37	0,906	0,905	0,904	0,903
3,5	26,09	0,890	0,888	0,887	0,886
4,0	29,82	0,873	0,872	0,870	0,869

II.1.3.3- La balance

La balance utilisée est une balance 100M-300C (Precisa, USA) permettant des mesures de 0,5g à 300g avec une erreur sur la mesure de 0,01g.

II.2- PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

II.2.1- DETERMINATION DES ISOTHERMES DE SORPTION

II.2.1.1- Préparation des échantillons

Une technique simple et rapide est mise au point pour obtenir des échantillons à teneur en eau variable et obtenir différents points de sorption. Les viandes (rôti de porc / bœuf, filet

de poisson ou escalope de poulet), sont découpées à l'aide d'une trancheuse électrique KRUPS type 372 (SEB, France), et d'un couteau de cuisine pour le cabillaud et les fromages, en fines lamelles d'environ un millimètre d'épaisseur. Ces lamelles sont ensuite placées, avec ou sans additifs, sur des supports métalliques à l'intérieur de dessiccateurs (Nalgen, France) contenant du silicagelTM (SICCO, Germany). Les dessiccateurs sont mis sous vide (**Figure 27**), leur contenu est prélevé à des intervalles de temps réguliers pour des mesures d' a_w et de teneur en eau.

En ce qui concerne le Fromage Frais, il est mis dans des coupelles à l'intérieur de boîte de Petri contenant de la drieriteTM. Ces « mini-dessiccateurs » sont ensuite placés dans un dessiccateur et mis sous vide.



Figure 27 : Séchage de la viande au dessiccateur sous vide

Lorsqu'un additif est utilisé (NaCl, KCl et CaCl_2), les tranches obtenues sont pesées individuellement, puis est rajouté 5%, 10% ou 15% de sel (w/w) sur chacune d'elles. Le sel diffuse 24h à température ambiante dans le produit avant que les échantillons ne soient placés dans le dessiccateur.

II.2.1.2. Etude de l'influence de la cuisson sur la variation de l' a_w

Comme pour la viande sans cuisson, celle à cuire est découpée en fines tranches d'un millimètre d'épaisseur environ avec la trancheuse KRUPS. Les tranches sont ensuite mises à mariner dans des solutions salines pendant 14 h environ à température ambiante. Les

proportions de viande et solution sont proportionnelles au $1/10^e$ ($m_{viande} / v_{eau} = 10 \text{ g}/100 \text{ ml}$). Les solutions salines utilisées sont faites à partir de NaCl, KCl, KNO_3 , KNO_2 , $NaNO_3$ et $NaNO_2$. Pour chacune des marinades, les masses de sels et d'eau sont pesées au milligramme près pour obtenir des solutions à 50 g/l, 100 g/l, 150 g/l et 200 g/l.

Après l'étape d'immersion en solution saline, les tranches de viandes sont éponnées dans du papier absorbant puis enveloppées dans du papier aluminium avant d'être trempées dans un bain-marie pendant 60 secondes à 90°C .

II.2.1.3- Mesure de l'activité de l'eau

Les échantillons sont prélevés à des temps variables, allant de 0 à 72h, broyés à l'aide d'un hachoir (Valentin mini SEB, France) et mis dans des coupelles d' a_w mètre. La coupelle est placée dans la chambre de mise en équilibre thermique une dizaine de minutes puis dans la cellule de mesure de l' a_w mètre Lab MASTER- a_w (Novasina, Suisse). Lorsque la mesure est stable, la valeur de l' a_w est relevée.

II.2.1.4- Mesure de la teneur en eau

La teneur en eau (kg d'eau/kg de matière sèche) des échantillons a été mesurée par séchage à l'étuve BINDER à 110°C pendant 24h selon la méthode AOAC International 2000.

II.2.2- DETERMINATION DES COURBES DE TITRATION

Les produits carnés : pour déterminer les profils de pH, environ 30g d'échantillon est broyé à l'aide d'un hachoir. Puis, un acide organique est rajouté si besoin (acide acétique, acide ascorbique, acide lactique ou l'acide citrique) à raison de 1%, 2% ou 3% (w/w) d'acide. Enfin, 10 g +/- 0.1g de la préparation est prélevé pour la titration avec du HCl 0,5M et du NaOH 0,5M.

Les produits laitiers : les fromages affinés, environ 20g, sont broyés puis dilués avec de l'eau distillée (MilliQ-Plus Water Purification System, Millipore S.A., Molsheim, France). Le fromage frais est directement dilué, les dilutions choisies sont fonction de la teneur en eau initiale des échantillons. Ainsi, le Fromage Frais est dilué au 1/2 et les fromages affinés au $1/6^e$. Un sel et/ou un acide est rajouté au besoin puis le tout est homogénéisé à l'ULTRA-

TURRAX T25 basic (IKA-WERKE, Germany) pendant 2 min à 65000 tours/min. La titration est faite sur $10g \pm 0,001g$ d'échantillon, avec du HCl 0,1M ou du NaOH 0,1M.

Pour réaliser une courbe de titration, les dosages sont faits simultanément sur une même préparation initiale. Les courbes de titrations sont réalisées manuellement avec des burettes de 25ml graduées tous les 0.05ml. L'homogénéisation du milieu est faite à l'aide d'une spatule après chaque ajout de solution titrante.

II.3- CARACTERISATION DES FROMAGES : DETERMINATION DES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES

Les courbes de sorption obtenues à 25, 35 et 45°C sont exploitées pour la détermination de paramètres thermodynamiques en utilisant le logiciel R (R Core Team, 2013). Les paramètres des équations GAB (48) et Dent (49) sont estimés en ajustant les isothermes de sorption à partir des données expérimentales. En utilisant les équations du **Tableau 10**, il est possible d'estimer les paramètres thermodynamiques.

$$X = \frac{X_{mG} C_G K_G a_w}{(1 - K_G a_w) (1 - K_G a_w + C_G K_G a_w)} \quad (48)$$

$$X = \frac{X_{mG} a_w b_0}{1 + (b_0 - 2b) a_w - b(b_0 - b) a_w^2} \quad (49)$$

La précision des modèles a été évaluée à l'aide de deux indicateurs différents : la distribution des résidus et la somme des carrés des résidus (SCE). La somme des carrés des résidus est définie par l'équation:

$$SCE = \sum_{i=1}^n (X_{pre} - X)^2 \quad (50)$$

Où X_{pre} est la valeur prédite de X , et n : nombre de points expérimentaux.

Selon la loi d'Arrhenius, les paramètres GAB évoluent avec la température suivant les équations (51), (52) et (53). La linéarisation de ces équations et le tracé de la droite de la variation de logarithme des paramètres en fonction de l'inverse de la température permet de

calculer l'enthalpie molaire de la monocouche et celle de la multicouche selon les équations **(54)** et **(55)**.

La chaleur isostérique nette de sorption (q_{st}) est déterminée à partir de l'équation **(56)** selon la théorie de Al-Muhtaseb et al., (2004). C'est une dérivée de l'équation de Clausius-Clapeyron qui est appliquée au système « fromage - eau pure » avec deux hypothèses suivantes :

- 1) la variation de l'activité de l'eau avec la température se fait à teneur en eau constante,
- 2) la chaleur de vaporisation de l'eau pure et la chaleur d'excès de sorption ne changent pas avec la température.

La chaleur isostérique de sorption (Q_{st}) a été calculée à l'aide de l'équation **(57)**.

Selon Lamharrar et al., (2007), la variation de l'entropie différentielle molaire (ΔS) est calculée par la relation de Gibbs-Helmholtz en utilisant l'équation **(58)**. La variation de l'entropie est calculée en traçant $\ln(a_w)$ en fonction de $1/T$ pour certaines valeurs de la teneur en eau des fromages étudiés, puis en déterminant la pente (q_{st}/R) et l'intersection ($-\Delta S/R$).

La détermination de la température isocinétique (T_β) est basée sur l'application de la théorie de la compensation. Cette théorie suppose une relation linéaire entre q_{st} et ΔS par l'équation **(59)** d'après Lamharrar et al. (2007). La comparaison de la valeur de T_β avec la moyenne harmonique des températures appelée température harmonique T_{hm} calculé par l'équation **(60)** permet de savoir si le phénomène d'adsorption de l'eau sur les fromages est contrôlé par l'enthalpie ou par l'entropie.

Selon Iglesias et al (1976), le potentiel de surface ou l'énergie libre d'excès de surface (Φ) peut être estimé suivant les équations **(61)** et **(62)**. Ce potentiel de surface a été calculé comme décrit dans Arslan et Togrul (2005) : après intégration du modèle de Dent (Dent 1977) dans l'équation **(62)**; puis substitution dans l'équation **(61)** et après intégration de cette dernière, on trouve le potentiel de surface de l'eau adsorbée en fonction de l'activité de l'eau, (Eq **63**).

La chaleur isostérique nette de sorption (q_{st}) peut être modélisée en utilisant la relation empirique proposée par Tsami et al. (1990a) avec l'équation **(63)**.

Tableau 10 : Liste des équations utilisées pour le calcul des paramètres thermodynamiques

N°	Equation	Paramètres
(51)	$C_G = C_{G,0} \exp\left(\frac{\Delta H_C}{RT}\right)$	C_G, k_G, X_{mG} : Coefficients de GAB;
(52)	$k_G = k_{G,0} \exp\left(\frac{\Delta H_k}{RT}\right)$	$C_{G,0}, k_{G,0}, X_{mG,0}$: Facteurs pré-exponentiels;
(53)	$X_{mG} = X_{mG,0} \exp\left(\frac{\Delta H_m}{RT}\right)$	$\Delta H_C, \Delta H_k, \Delta H_m$: Différence d'enthalpie liée aux coefficients de GAB (kJ/mol)
(54)	$\Delta H_C = H_m - H_l$	H_m : Enthalpie molaire de la multicouche (kJ/mol)
(55)	$\Delta H_k = H_l - H_m$	H_l : Enthalpie molaire de la monocouche (kJ/mol) H_L : Chaleur latente de vaporisation de l'eau liquide
(56)	$\left. \frac{\partial \ln(a_w)}{\partial 1/T} \right _X = -\frac{q_{st}}{R}$	q_{st} : Chaleur isostérique nette de sorption (kJ/mol), T : Température (K), X : Teneur en eau ($\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{kg}_{\text{MS}}$) R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol K)
(57)	$Q_{st} = q_{st} + H_L$	Q_{st} : Chaleur isostérique de sorption (kJ / mol), q_{st} : Chaleur isostérique nette de sorption (kJ / mol) H_L : Valeur moyenne des températures considérées
(58)	$\ln(a_w) = \frac{q_{st}}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$	ΔS : Variation de l'entropie spécifique (kJ / mol K).
(59)	$q_{st} = T_B \Delta S + a$	T_B : Température isocinétique ; a : constant
(60)	$T_{hm} = \frac{N}{\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{T_i}\right)}$	T_{hm} : Moyenne harmonique des températures N : Nombre d'isothermes
(61)	$\Phi = \frac{K_B T}{A_m} \int_0^{a_w} \frac{\theta}{a_w} da_w$	Φ : Potentiel de surface K_B : Constante du Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J / K) A_m : Surface d'une molécule d'eau ($1,06 \cdot 10^{-19} \text{m}^2$)
(62)	$= \frac{X}{X_{mG}}$	X_{mG} : Teneur en eau de la monocouche obtenue par l'équation de GAB ($\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{kg}_{\text{MS}}$)
(63)	$\Phi = \frac{K_B T}{A_m} \ln \left[\frac{1 + b_0 a_w - b a_w}{1 - b a_w} \right]$	b et b_0 : Paramètres de Dent
(64)	$q_{st} = q_0 \exp\left(-\frac{X}{X_0}\right)$	q_0 : Chaleur isostérique de sorption de la première molécule d'eau (kJ/ mol). X_0 : Constante

II.4- LOGICIEL DE PREDICTION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

II.4.1- PRESENTATION DU LOGICIEL

Le logiciel MultiEquilibre (Multieq) est construit à partir du modèle d'équilibre thermodynamique en solution développé par Achard. Il permet la prévision des caractéristiques physico-chimiques de solutions aqueuses complexes, c'est-à-dire les activités (notamment le pH et l' a_w) et la concentration des espèces présentes, ainsi que la force ionique de la solution. Multieq ayant été validé dans le cas de solutions binaires ou ternaires simples, cette étude vise à étendre son utilisation à des milieux plus complexes.

La version de Multieq utilisée est programmée sous Visual Basic Version 6.0. Elle fonctionne sous Windows afin d'améliorer la convivialité du logiciel et d'automatiser certains calculs. Cette version est constituée de plusieurs modules :

- le module "n constituants";
- le module "n+1 constituants" : les molalités sont fixes pour n constituants de la solution et pour le constituant n+1, la molalité est variable. Pour ce dernier constituant, des gammes de concentrations croissantes sont considérées en donnant les concentrations extrêmes de la gamme et l'incrément de concentration ;
- le module "courbe de titration" : il est basé sur le principe du module précédent mais tient compte de la quantité d'eau ajoutée lors de la titration par l'acide ou la base. Les volumes minimum et maximum de l'acide ou de la base sont indiqués, ainsi que l'incrément du volume ajouté et la molalité des constituants.

Toutes les données calculées peuvent être sauvegardées dans des fichiers Excel.

Le logiciel gère plusieurs types de données qui permettent aux prédictions du pH et l' a_w de mélanges aqueux:

- La liste des groupes fonctionnels et des sous-groupes;

- Les paramètres physiques (paramètre de surface et volume) de chaque groupe fonctionnel;
- Les paramètres d'interaction énergiques entre groupes fonctionnels;
- La liste de chaque composé chimique décrite dans le logiciel;
- Les données caractéristiques de chaque composé:

Les composés neutres sont décrits dans un fichier contenant le poids moléculaire et la décomposition en groupes fonctionnels.

Les composés ioniques sont décrits (sels, acides, bases, acides aminés) et sont représentés par plusieurs fichiers: un pour la forme neutre et un pour chaque forme ionisée.

II.4.2- UTILISATION POUR LES PRODUITS CARNES ET LES PRODUITS LAITIERS

L'intégration d'un nouveau constituant dans le logiciel nécessite de renseigner toutes ces données et de créer les fichiers correspondants.

Comme dit précédemment, le modèle thermodynamique a été développé pour des mélanges aqueux et, les matrices alimentaires sont des milieux complexes constitués d'un très grand nombre de composés qui ne sont pas nécessairement tous identifiés ou très bien caractérisés (pKa par exemple). Le modèle thermodynamique utilisé lors de la description du milieu peut être effectué en termes de molécules. Ainsi, une étape intermédiaire est réalisée et passe par la création d'une molécule virtuelle ayant le même comportement que le milieu complexe. Cela nécessite de déterminer la masse molaire équivalente, les groupes fonctionnels et les coefficients de dissociations (pKa).

La décomposition en groupe fonctionnels des molécules virtuelles doivent respecter certaines conditions:

Dans chaque molécule fictive, la prépondérance des groupes fonctionnels est similaire à celle qui existe dans la matrice initiale. Le nombre et la nature des groupes sont obtenus à partir de la composition moyenne de chaque produit : il faut donc connaître les composés majoritaires dans ces matrices alimentaires à savoir les acides gras, les acides aminés et les sucres (

Tableau 11 et Tableau 12).

La somme de la masse molaire des différents groupes est égale à la masse molaire de la molécule virtuelle.

Il doit y avoir au moins un même nombre de couples COOH/COO^- et $\text{NH}_2/\text{NH}_3^+$ que de constantes de dissociation (pKa).

Les pKa des viandes et des fromages ont été estimés à partir des courbes de titration expérimentales. Une recherche dichotomique à trois points (Minoux, 1983) a été utilisée pour optimiser les pKa. La somme des carrés des écarts (SCE) entre les valeurs expérimentales et calculées par Multieq a été évaluée pour chaque pKa testé. Lorsque la différence entre deux valeurs successives pK_1 et pK_2 sont inférieure à une valeur de ΔpK défini, les calculs sont arrêtés. La valeur médiane était prise comme nouvelle valeur du paramètre, ce qui donne une précision de ΔpK à $\Delta\text{pK} / 2$.

Les calculs sur Multieq ont tous été réalisés pour une température de 298,15 K.

II.4.3- BASE D'APPRENTISSAGE – BASE DE VALIDATION

Les caractéristiques de chaque molécule fictive ont été déterminées, comme dit précédemment, à partir d'une courbe de titration du produit broyé et/ou dilué. La validation des molécules s'est faite sur l'ensemble des courbes de titration et de sorption réalisées excepté celle utilisée pour la base d'apprentissage.

Tableau 11 : Composition pour 100g de différentes viandes fraîches

Composition pour 100g		Porc	Poulet	Saumon	Cabillaud
	Eau	73,6	74,9	64,9	81,2
	Protéines	18,27	23,2	20,4	17,8
	Glucides	0,67			
	Lipides	6,909	1,7	13,4	0,7
	Cendres	0,548		1,1	1,2
composition en acides aminés	Alanine	1,2	1,266	1,271	1,077
	Arginine	1,22	1,399	1,221	1,066
	Acide aspartique	1,35	2,068	2,052	1,823
	Acide glutamique	2,93	3,474	2,83	2,658
	Cystéine	0,04	0,594	1,041	0,818
	Glycine	0,88	1,14	0,96	0,855
	Histidine	0,75	0,72	0,549	0,524
	Isoleucine	0,78	1,225	0,968	0,821
	Leucine	1,61	1,741	1,615	1,447
	Lysine	1,78	1,971	1,87	1,635
	Méthionine	0,53	0,642	0,626	0,527
	Phénylalanine	0,78	0,921	0,845	0,695
	Proline	1,18	0,954	0,721	0,63
	Sérine	0,86	0,798	0,896	0,726
	Thréonine	0,92	0,98	0,86	0,781
	Tryptophane		0,271	0,209	0,199
	Tyrosine	0,63	0,783	0,759	0,601
	Valine	0,83	1,151	1,107	0,917
Composition en acides gras	Acide myristique	0,09	0,01	0,556	0,009
	Acide palmitique	1,75	0,28	1,877	0,091
	Acide palmitoléique	0,21	0,04	0,791	0,016
	Acide stéarique	0,96	0,13	0,495	0,03
	Acide oléique	3,21	0,34	2,715	0,061
	Acide linoléique	0,59	0,22	0,9	0,005
	Acide α -linoléique	0,05	0,01	0,335	0,001
	Acide paullinique		0,01	0,265	0,015
	Acide arachidonique		0,06	0,862	0,022
	EPA (20:5)		0,01	0,393	
	DPA (22:5)		0,01		0,064
	DHA (22:6)		0,02	1,104	
	Cholestérol	0,049	0,058	0,055	0,043

Tableau 12 : Composition moyenne de 100g des quatre fromages étudiés

		Comté	Edam	Emmental	F. Frais
Composition pour 100g	Eau	32,8	43,9	37,6	84,1
	Protéines	28,4	25	28,4	7,6
	Glucides	1		0,3	3,2
	Lipides	32,6	24	29,6	3,2
	Cendres	5,2	7,1	4,1	1,9
composition en acides aminés	Acide aspartique	2,171	1,747	1,569	0,905
	Acide glutamique	1,895	3,15	2,704	0,603
	Alanine	1,265	0,764	0,914	0,384
	Arginine	1,283	0,964	0,927	0,497
	Glycine	0,704	0,486	0,508	0,222
	Histidine	1,475	1,034	1,065	0,326
	Isoleucine	2,128	1,308	1,537	0,591
	Leucine	1,095	2,57	2,959	0,116
	Lysine	3,578	2,66	2,585	0,934
	Phénylalanine	2,301	1,434	1,662	0,577
	Proline	1,107	3,251	3,69	0,229
	Sérine	2,269	1,547	1,64	0,639
	Thréonine	1,437	0,932	1,038	0,5
	Tryptophane	0,555	0,352	0,401	0,147
	Tyrosine	2,344	1,457	1,693	0,604
	Valine	2,96	1,81	2,139	0,748
Composition en acides gras	Acide caproïque	0,9913	0,461	0,488	0,023
	Acide caprylique	0,82	0,3	0,289	0,025
	Acide caprique	0,469	0,589	0,625	0,064
	Acide laurique	1,203	0,496	0,521	0,07
	Acide myristique	4,447	2,943	3,062	0,263
	Acide oléique	11,329	6,911	6,017	0,714
	Acide palmitoléique	0,956	0,813	0,879	0,000
	Acide linoléique	2,288	0,744	1,011	0,21

II.5- STRATEGIE D'OPTIMISATION DE LA STRUCTURE D'UN RESEAU DE NEURONES

L'intégration de Multieq dans un simulateur de procédés ne peut s'envisager que si cette intégration ne traduit pas un allongement des temps de calcul d'un procédé. Par exemple, si l'on prend le cas du jambon numérique développé par Harkouss (2014) dont le maillage comprend plus de 200 000 nœuds, le temps de calcul pour simuler un procédé de production d'un jambon sec est d'environ deux à quatre jours suivant le procédé. Actuellement, le temps de simulation d'une composition en un point par Multieq est de l'ordre de quelques millisecondes. Ainsi, à chaque itération, le temps de calcul serait allongé de plus de 200 secondes ! Il n'est donc pas possible d'utiliser directement Multieq dans un simulateur de ce type. Une alternative est de développer un modèle reproduisant les résultats de Multieq tout en ayant un temps de calcul beaucoup plus court. L'utilisation de réseaux de neurones apparaît comme une solution à ce problème.

Pour développer un réseau de neurones mimétique de Multieq, nous avons choisi de limiter le nombre d'entrées du modèle sachant que Multieq est capable de traiter le cas de nombreuses molécules rencontrées dans les produits alimentaires. Les entrées choisies sont au nombre de sept : eau, molécule fictive, chlorure de sodium, chlorure de potassium, acide acétique, acide citrique, acide ascorbique auxquelles sont ajoutées l'acide chlorhydrique et la soude afin de pouvoir simuler les courbes de titration. Même dans cette situation où le nombre d'entrées est réduit, il est nécessaire de simuler un grand nombre de situations.

Nous avons procédé à la création des différents réseaux de neurones en suivant systématiquement les étapes suivantes :

- Création de la base de données. A titre d'exemple, nous avons simulé dans le cas du saumon 734 cinétiques et 977 cinétiques dans le cas du poulet. Les données sont normalisées entre 0.05 et 0.95, les **Tableau 13**, **Tableau 14**, **Tableau 15** et **Tableau 16** récapitulent les plages de variations des différentes entrées respectivement dans le cas du saumon, du poulet, de l'emmental et du cabillaud. Chaque cinétique est constituée de 100 points, le nombre de moles d'un composé est variable d'un point à l'autre alors que les autres restent fixes. Pour tenir compte des situations rencontrées, des simulations ont été réalisées en ajoutant à l'aliment étudié (saumon ou poulet) un sel, deux sels, un acide, deux acides ou un sel et un acide.

- Choix du nombre de neurones de la couche cachée. Nous avons fait varier le nombre de neurones de la couche cachée dans un premier temps de 5 à 100 neurones par pas de 5 neurones. Cependant, il est apparu nécessaire de diminuer le pas ce qui explique que nous avons fait varier le nombre de neurones de la couche cachée de 2 à 50 par pas de 2 et de 50 à 100 neurones par pas de 5. Pour chaque configuration, 100 réseaux ont été calculés. Ainsi 4000 réseaux ont été identifiés pour chaque produit.

- Les poids et les biais de chaque neurone sont initialisés de façon aléatoire au démarrage de l'optimisation de chaque réseau.

- Pour chaque réseau, nous avons calculé le coefficient de détermination R^2 entre les sorties calculées par le réseau et les sorties théoriques issues de Multieq pour la base d'apprentissage. Comme il y a trois sorties (pH, a_w et Force Ionique), il y a trois coefficients de détermination.

- Pour un nombre de neurones de la couche cachée donné, le choix du réseau ayant les meilleures performances a été réalisé de la manière suivante :

- pour chaque sortie (pH, a_w et Force Ionique), les réseaux sont classés par ordre décroissant de coefficient de détermination ;
- pour chaque sortie, un nombre de points est attribué en fonction du rang du réseau : un point pour le réseau ayant le coefficient de détermination le plus fort, deux points pour le suivant, ..., 100 points pour le réseau ayant le coefficient de détermination le plus petit ;
- les points obtenus par chaque réseau pour les trois sorties sont additionnés afin d'obtenir un score : plus le score est proche de 3 (la valeur minimale) plus les performances du réseau sont bonnes pour chaque sortie, plus le score est proche de 300 (la valeur maximale) plus les performances du réseau pour chaque sortie sont mauvaises ;
- les réseaux sont enfin classés en fonction de leur score.

Pour chaque réseau sélectionné, les performances sont ensuite évaluées sur la base de validation. Pour choisir la structure optimale, nous devons vérifier que la variation du

coefficient de détermination reste significative lorsque le nombre de neurones de la couche cachée augmente. Cependant, comme le coefficient de détermination augmente avec le nombre de paramètres ajustables, la comparaison doit se faire sur le coefficient de détermination ajusté, c'est-à-dire corrigé de l'effet du nombre de points et du nombre de paramètres.

$$R_{adj}^2 = 1 - \frac{(1 - R^2)(n - 1)}{n - k - 1} \quad (65)$$

Avec n le nombre de points et k le nombre de paramètre du modèle

Enfin, pour comparer les corrélations entre deux réseaux de neurones RN1 et RN2 calculées sur un seul et même échantillon, nous utilisons le test défini par Steiger (1980). Chaque coefficient de corrélation est transformé en une valeur Z par une transformation de Fisher :

$$Z_i = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 + R_i}{1 - R_i} \right) \quad (66)$$

La variable Z suit une loi normale, y compris lorsque l'échantillon est petit ou que R est proche de 0 ou de 1 (ce qui correspond à notre cas). La covariance asymptotique des estimations est ensuite évaluée et un test z indique si les coefficients de corrélation sont égaux ou significativement différents.

L'ensemble des calculs a été réalisé avec R version 3.0.1 (R Core Team, 2013) et le package RNNS et Statistica Version 10 (Statsoft, France). Pour chacun des deux logiciels, les fonctions de transfert utilisées sont de type logistique. De ce fait une normalisation des données entre 0 et 1 est réalisée.

Tableau 13 : Plage de variation des différentes entrées – Cas du saumon (734 cinétiques de 100 points)

	Niveaux fixes	Niveaux variables
Eau	0,36 – 0,72 – 1,80 – 3,60 – 9,00 – 55,5	
Saumon	0,0015 – 0,003 – 0,00751 – 0,015 – 0,0375 - 0,231 -	0,001 → 0,1
Chlorure de sodium	0,00171 – 0,00856 – 0,0171 – 0,214 – 0,428	0,001 → 0,1
Chlorure de potassium	0,00134 – 0,00671 – 0,0134 – 0,168 – 0,335	0,001 → 0,1
Acide acétique	0,00175 – 0,00349 – 0,00524 – 0,00874 – 0,0175 – 0,0874 - 0,131 – 0,219	
Acide citrique	0,00052 – 0,00104 – 0,00156 - 0,0026 – 0,0052 - 0,039 – 0,065	
Acide ascorbique	0,00052 - 0,000568 – 0,00114 – 0,0017 – 0,00284 – 0,00568 – 0,0284 - 0,0426 – 0,0709	
Acide chlorhydrique		0,0001 → 0,01 0,0002 → 0,02 0,0005 → 0,05
Soude		0,0001 → 0,01 0,0002 → 0,02 0,0005 → 0,05

Tableau 14 : Plage de variation des différentes entrées – Cas du Poulet (977 cinétiques de 100 points)

	Niveaux fixes	Niveaux variables
Eau	0,4158 – 0,8312 – 2,0788 – 4,1576 – 10,394 - - 55,5	
Poulet	0,00192 – 0,0038 – 0,00958 – 0,0192 – 0,0479	0,001 → 0,1
Chlorure de sodium	0,00171 – 0,00856 – 0,0171 – 0,0428 – 0,0856 – 0,171 - 0,214	0,001 → 0,1
Chlorure de potassium	0,00134 – 0,00671 – 0,0134 – 0,0336 – 0,0671 – 0,134 - 0,168	0,001 → 0,1
Acide acétique	0,00175 – 0,00524 – 0,00874 – 0,0175 – 0,0427 – 0,0524 - 0,0874 - 0,131 – 0,219	
Acide citrique	0,00052 – 0,00156 - 0,0026 – 0,0052 – 0,00874 – 0,013 – 0,0125 – 0,026 - 0,039 – 0,065	
Acide ascorbique	0,000568 – 0,0017 – 0,00284 – 0,00568 – 0,0141 – 0,017 - 0,0284 - 0,0709 – 0,0426	
Acide chlorhydrique		0,0001 → 0,01 0,0002 → 0,02 0,0005 → 0,05
Soude		0,0001 → 0,01 0,0002 → 0,02 0,0005 → 0,05

Tableau 15 : Plage de variation des différentes entrées – Cas de l'emmental (463 cinétiques de 100 points)

	Niveaux fixes	Niveaux variables
Eau	0,4883 – 2,44 – 4,883 - 55,5	
Emmental	0,000338 – 0,00169 – 0,00169 – 0,1	0,001 → 0,1
Chlorure de sodium	0,00171 – 0,00854 – 0,0428	0,001 → 0,1
Chlorure de potassium	0,00134 – 0,00671 – 0,0336	0,001 → 0,1
Acide acétique	0,00175 – 0,00524 – 0,00874 – 0,0175 – 0,028 – 0,0427 – 0,0524 – 0,0874	
Acide citrique	0,00052 – 0,00156 – 0,0026 – 0,0052 – 0,0078 – 0,013 – 0,0156 – 0,026	
Acide ascorbique	0,000568 – 0,0017 – 0,00284 – 0,00568 – 0,0085 – 0,0141 – 0,017 – 0,0284	
Acide chlorhydrique		0,0001 → 0,01 0,0002 → 0,02 0,0005 → 0,05
Soude		0,0001 → 0,01 0,0002 → 0,02 0,0005 → 0,05

Tableau 16 : Plage de variation des différentes entrées – Cas du cabillaud (479 cinétiques de 100 points)

	Niveaux fixes	Niveaux variables
Eau	0,4507 – 0,9015 – 2,254 – 4,507 – 11,268 - 55,5	
Cabillaud	0,00134 - 0,00269 – 0,00672 – 0,0134 – 0,0336	0,001 → 0,1
Chlorure de sodium	0,00171 – 0,00854 – 0,0171 – 0,214	0,001 → 0,1
Chlorure de potassium	0,00134 – 0,00671 – 0,0134	0,001 → 0,1
Acide acétique	0,00175 – 0,00524 – 0,00874 – 0,0175 – 0,028 – 0,0524 – 0,0874 – 0,131 – 0,219	
Acide citrique	0,00052 – 0,00104 – 0,00156 – 0,0026 – 0,0052 – 0,0078 – 0,013 – 0,0156 – 0,026 – 0,039 – 0,065	
Acide ascorbique	0,000568 – 0,0017 – 0,00284 – 0,00568 – 0,0085 – 0,0141 – 0,017 – 0,0284 – 0,0426 – 0,0709	
Acide chlorhydrique		0,0001 → 0,01 0,0002 → 0,02 0,0005 → 0,05
Soude		0,0001 → 0,01 0,0002 → 0,02 0,0005 → 0,05

III : Résultats et Discussion

III.1- MISES AU POINT EXPERIMENTALES

Prédire les propriétés physicochimiques des milieux alimentaires complexes à partir d'un modèle thermodynamique nécessite d'avoir accès à une base de données de courbes représentant le comportement des paramètres étudiés. Ainsi, la fiabilité et la répétabilité des expérimentations sont des caractéristiques importantes si on veut mimer correctement le comportement des différents aliments dans divers conditions environnementales.

III.1.1- MESURES DE L' a_w

Afin de vérifier la reproductibilité de la méthode de mesure des courbes de sorption, nous avons fait deux répétitions sur de la viande de porc seule et en présence de 10% de NaCl. Les résultats (**Figure 28**) montrent que les différences de comportement sont faibles. Des résultats similaires ont été obtenus avec du saumon, de l'emmental et du Fromage Frais. Nous avons aussi comparés nos résultats, sur la viande de porc, à ceux obtenus par la méthode de Baucour et Daudin (2000), nous obtenons des résultats similaires sur une plage d' a_w allant de 0,7 à 0,9 ce qui permet de valider le mode opératoire mis en place. Ces résultats montrent que les mesures d' a_w sont reproductibles et fiables, de plus l' a_w -mètre Novasina permet de réaliser des mesures satisfaisantes sur les milieux alimentaires pour une gamme d' a_w allant de 0,2 à 0,95.

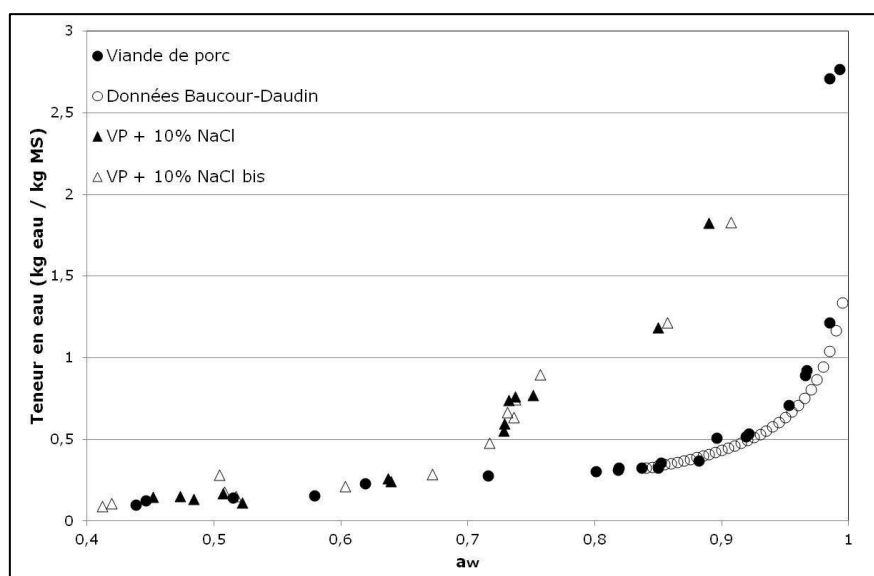


Figure 28 : Isothermes de désorption de la viande de porc

Selon la classification de Brunauer, et al. (1940) en cinq types généraux d'isothermes de sorption (cf **Figure 4**), les courbes de sorption obtenues sont toutes de type III. D'après Rahman (1995), cela est dû à la présence de composés cristallins solubles, comme des sucres ou du sel, dans les aliments. Selon Quirijns et al., (2005), ce type d'isothermes est caractéristique d'une adsorption multicouche localisée dans laquelle deux phases macroscopiques, solide et gazeuse, sont identifiées. Les molécules d'eau sont adsorbées dans les couches dont l'épaisseur augmente avec l' a_w . McMinn et Magee (1997) explique qu'à de faibles niveaux d' a_w , l'adsorption initiale de l'eau résulte d'une combinaison de forces chimiques et physiques. L'hydratation des protéines et la solubilisation des sels à l'intérieure de la surface alimentaire forme la première enveloppe d'eau (monocouche), qui est fonction de la disponibilité et de la quantité des sites hydrophiles ou de faible énergie de sorption. A des a_w élevées, l'eau est progressivement adsorbée dans les couches subséquentes (multicouches) par des forces physiques telles que les liaisons hydrogènes, les forces de van der Waals et les attractions ioniques, qui ont moins d'interaction avec la surface de sorption et présentent plusieurs propriétés des volumes liquides (Myers, 2002).

III.1.2- MESURES DU pH

Les courbes de titration sont obtenues en combinant les dosages acides faits au HCl et les dosages basiques faits au NaOH. Sur ces courbes de titration, les volumes d'acide versés sont représentés par des valeurs négatives tandis que les volumes de base versés sont représentés par des valeurs positives. Toutes les courbes obtenues sont de forme sigmoïdale. L'évolution des courbes de titration est identique pour des répétitions indépendantes de mesure de pH. Les courbes de différents essais sont reproductibles avec des écarts maximaux de 0,2 unité de pH, comme il est possible de le voir sur la (**Figure 29**).

III.1.3- SYNTHESE

Les mesures de pH et d' a_w ont permis d'avoir des courbes de sorption et de titration correctes et fiables pour l'ensemble des produits carné et laitiers étudiés. Ces mesures sont reproductibles, et doivent être représentatives du comportement des aliments étudiés dans différentes conditions de marinage. Une base de données de courbe permettra par la suite de travailler avec le modèle thermodynamique.

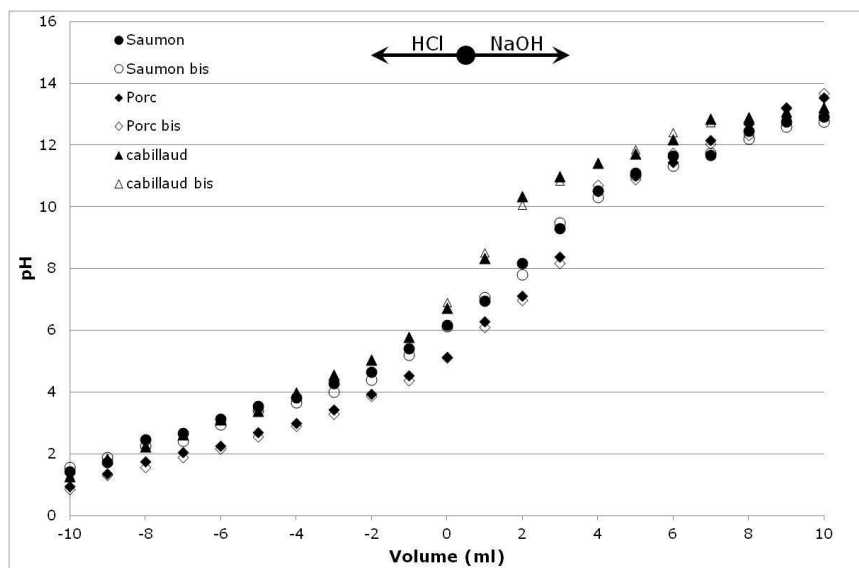


Figure 29 : Courbe de titration de deux répétitions indépendantes de différentes viandes avec de l'HCl et du NaOH à 0.5M

III.2- CREATION D'UNE BASE DE COURBES DE SORPTION ET DE TITRATION

Afin d'incorporer un aliment dans le modèle thermodynamique, il faut créer une nouvelle fiche descriptive et ajuster ses paramètres (pKa, Masse molaire, groupes fonctionnels). Pour cela, une courbe de titration permet de trouver ces paramètres alors que les autres courbes de titration et les courbes de sorption servent à la validation. Les courbes de la base de validation doivent être représentatives des situations rencontrées en industrie alimentaire où plusieurs additifs et/ou ingrédients peuvent être ajoutés à l'aliment. Ceci explique que nous ayons réalisé des mesures de pH et d'activité de l'eau des différentes denrées en présence ou non d'additifs tels que des sels (NaCl, KCl, CaCl₂, NaNO₂, KNO₂ etc...), des acides organiques (acides acétique, citrique, lactique, ascorbique) ou des sels d'acide (citrate de sodium, acétate de potassium...). Pour obtenir une base de données expérimentales qui tiennent compte des éventuelles interactions entre additifs, ces derniers ont été ajoutés soit seuls soit en combinaison (cf **Tableau 5** et **Tableau 6** du paragraphe II.1.1).

III.2.1- LES COURBES DE SORPTION

Les mesures des courbes de désorption des différents produits carnés et laitiers sont faites sur toute une plage d' a_w allant de 0,2 à 0,99, alors que le domaine d'intérêt

technologique concerne la plage d' a_w comprise entre 0.7 et 1. La **Figure 30** présente un exemple de courbe de sorption de ces aliments non salés.

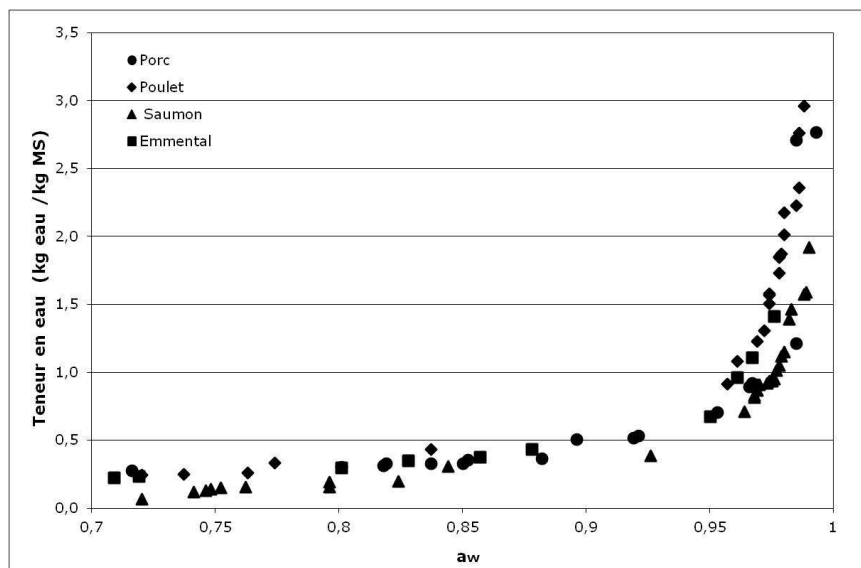


Figure 30 : Isothermes de désorption de différents aliments à 25°C

III.2.1.1- Influence de la température sur les courbes de sorption

Les caractéristiques de sorption sont modifiées par la température et la nature du sel ajouté. Ainsi, nous avons réalisé des courbes de sorption à des températures variables (de 5°C à 45°C) et des courbes de sorption avec des concentrations variables en différents sels. En observant les isothermes de désorption de produits carnés ou laitiers non salés à différentes températures, nous remarquons que la teneur en eau à une activité de l'eau donnée augmente lorsque la température diminue. Cette augmentation est importante pour des activités de l'eau plus élevée, comme observé par Okos et al. (1992). la **Figure 31** montre un exemple de résultat obtenu à partir du comté, le même effet est observé pour des produits salés.

L'influence de la température est importante pour les faibles teneurs en eau et faible aux fortes teneurs en eau. Ces mêmes observations ont été faites sur la viande salée par Comaposada et al (2000) et des produits végétaux comme la cacahuète par Hill et Rizvi (1982) ou la pomme de terre par Do Amaral Sobral et al. (1999). Pour la plupart des produits étudiés, il n'y a pas de point de croisement avec l'augmentation de la température, exception faite pour la viande de porc (**Figure 32**) : à des activités de l'eau supérieure à 0,50 les courbes de sorptions de températures différentes se recoupent légèrement traduisant une augmentation de l'humidité d'équilibre avec la hausse des températures. Ce phénomène a également été

observé par Delgado et Sun (2002). D'après Rahman (1995) le changement d' a_w par la température est principalement du aux changements de liaison hydrophiles, par dissociation de l'eau et / ou augmentation de la solubilité du soluté dans l'eau. Des points d'intersection ont aussi été observés par Tsami et al. (1990b) et Garcia-Alvarado et al. (1995) pour les isothermes de désorption, à différentes température, de certains fruits secs comme les raisins, les figues et les pruneaux dans une gamme d' a_w comprise entre 0,55-0,75. Selon Saravacos (1995), pour des valeurs élevées d' a_w les composants solubles se lient à plus d'eau et la température a un effet positif en raison de l'effet diluant de l'eau.

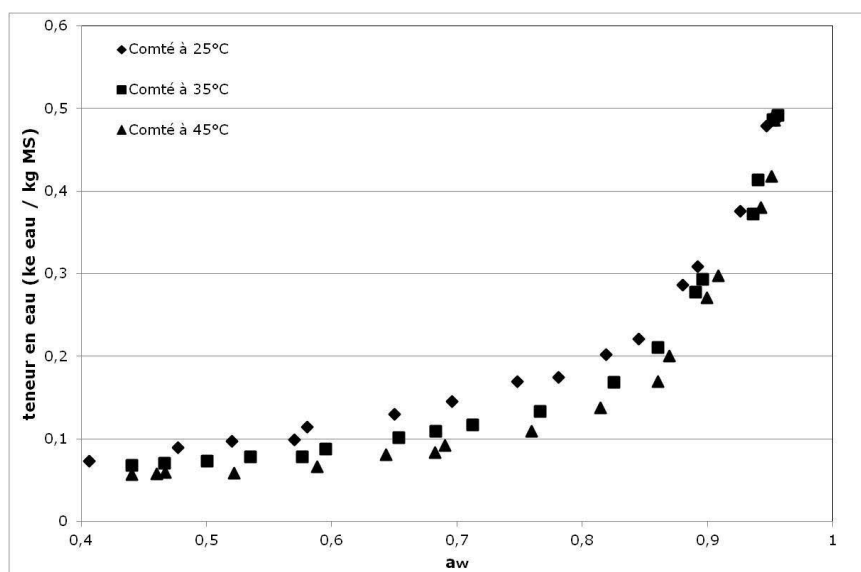


Figure 31 : Isothermes de désorption du comté à différentes températures

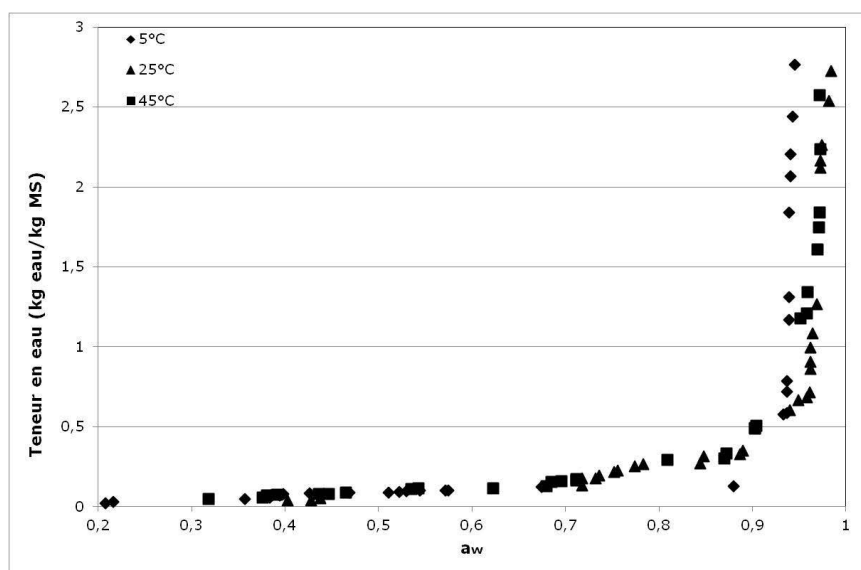


Figure 32 : Isothermes de désorption de la viande de porc à différentes températures

III.2.1.2- Influence de l'ajout de sel sur les courbes de sorption

Les composés chimiques tels que les solutés dissous influencent l'activité de l'eau. Pour des morceaux de viande de porc marinés dans des solutions salines différentes, les résultats obtenus montrent que la nature du sel ajouté (NaCl, KCl, NaNO₂, etc...) a une influence sur la baisse d' a_w . Plus précisément, il y a une influence du type de cation (Na⁺ ou K⁺) par contre il n'y a pas d'influence du type d'anion, ainsi les sels de sodium ont tendance à plus abaisser l' a_w que les sels de potassium alors que le nitrite ou le nitrate de potassium donnent des valeurs d' a_w sensiblement identiques (**Figure 33**).

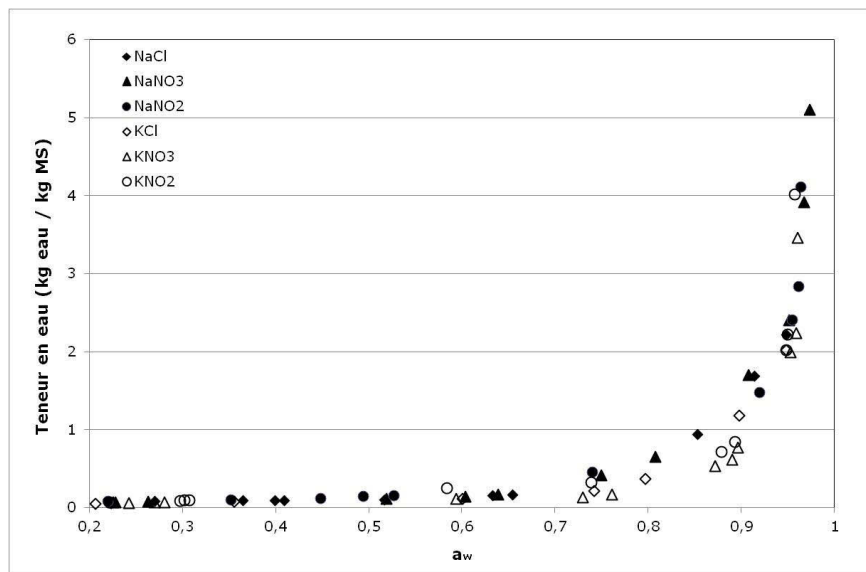


Figure 33 : Isothermes de désorption de la viande de porc, marinée dans 50g/l de différents sels, à 25°C

En étudiant l'effet de la concentration en sel sur les courbes de désorption, il en ressort que pour une teneur en eau donnée, plus la teneur en sel est importante et plus l'activité de l'eau est faible (**Figure 34**). Dans le cas de l'ajout du NaCl, un point de rupture dans l'isotherme est observé pour des activités de l'eau proches de 0,73. Au dessus de cette valeur, pour une a_w donnée, plus la teneur en NaCl augmente et plus la teneur de l'eau est importante. Par contre, en dessous de cette valeur, l'effet de teneur en NaCl est plus faible. Cela s'explique du fait que le NaCl cristallise en dessous d'une activité de l'eau de 0,73 qui correspond à son point de saturation. Des observations similaires ont été faites par Comaposada et al. (2000) sur des produits de charcuterie, Doe et al. (1982) sur la morue, Hardy et Steinberg (1983) sur du fromage ou encore par Rougier et al (2007) sur la gélatine salée. D'après Chirife et Resnik (1984) le NaCl en solution se cristallise en dessous

d'une activité de l'eau de 0,73 qui correspond à son point de saturation, et ainsi absorbe peu ou pas d'eau. Au-dessus de son point de saturation, le NaCl se lie à l'eau et par conséquent à des activités de l'eau élevées la teneur en eau des aliments peut être modifiée. Par contre, pour une a_w inférieure au point de saturation, Chirife et Resnik ont suggéré que seules les protéines peuvent influencer l'activité de sorption d'eau. D'autre part, Bell et Labuza (2000) ont mentionné que pendant le séchage, certains solutés comme les sucres peuvent sursaturer en dessous de leur a_w de cristallisation et retenir plus d'eau que prévu lorsque l' a_w est abaissé. Ils ont considéré cet état comme un état de non-équilibre menant à un phénomène d'hystérésis.

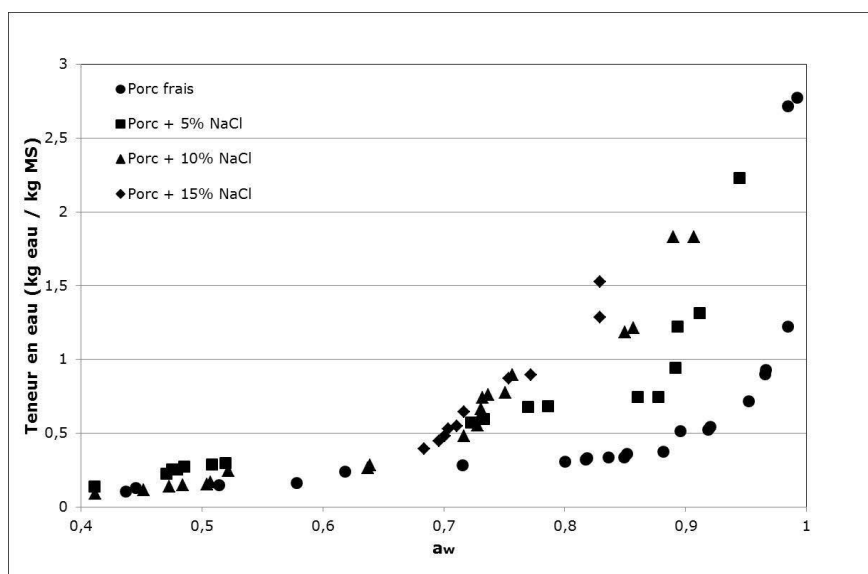


Figure 34 : Isotherme de désorption de la viande de porc à différentes concentrations en NaCl, à 25°C

III.2.1.3- Etude préliminaire de l'effet d'une cuisson sur la viande de porc

Un test préliminaire a été effectué afin de mettre en évidence l'effet éventuel de la cuisson sur l'activité de l'eau et déterminer ainsi si le modèle thermodynamique pouvait être appliqué sur des denrées en cours de préparation (**Figure 35**). Avec une cuisson de la viande de porc durant 60 secondes à 90°C, pour une viande non préalablement salée, les courbes de sorption ont la même allure. Il n'y a pas de modification significative entre la courbe de sorption de la viande crue et celle de la viande cuite. Ainsi, il serait possible d'appliquer le modèle thermodynamique à la viande en cours de cuisson dans ces conditions. Cependant, il faudrait préalablement vérifier que les courbes de titration aient la même allure et que les écarts entre les prédictions et les données expérimentales soient du même ordre de grandeur.

Par contre, quand la viande est préalablement salée, il y a une influence significative sur les courbes de sorption durant la cuisson pour des valeurs supérieures à 0.7 unité d' a_w . Le salage entraîne une baisse de l'activité de l'eau plus importante au cours de la cuisson, ce qui traduit qu'il y a une modification importante des propriétés thermodynamiques. Il est donc nécessaire dans ce cas de créer un nouveau modèle pour la viande en cours de cuisson ce qui implique de créer une nouvelle base de données. Une difficulté consistera à définir les critères qui traduisent la limite entre la viande crue et cuite, autrement dit doit-on avoir un modèle de viande crue et un modèle de viande cuite, ou bien y'a-t-il une série de modèles permettant le passage progressif d'un état à l'autre. La création d'une telle base ne correspondait pas à l'objectif de ce travail : elle n'a donc pas été réalisée.

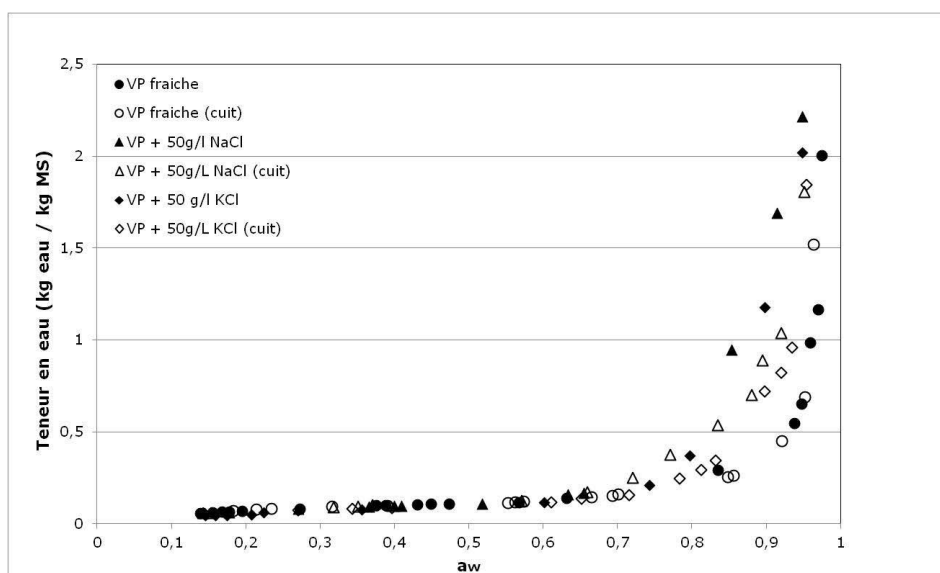


Figure 35 : Influence de la cuisson (60s à 90°C) sur les isothermes de sorption du porc

III.2.2- LES COURBES DE TITRATION

III.2.2.1- Effet de l'ajout d'acides organiques

La nature et la concentration de l'acide ajouté influence la valeur de pH. La **Figure 36** montre l'effet de l'ajout d'acides organiques sur le pH de la viande de porc : l'acide citrique abaisse plus efficacement le pH que l'acide ascorbique. L'effet d'un acide est d'autant plus important que la quantité ajoutée est grande.

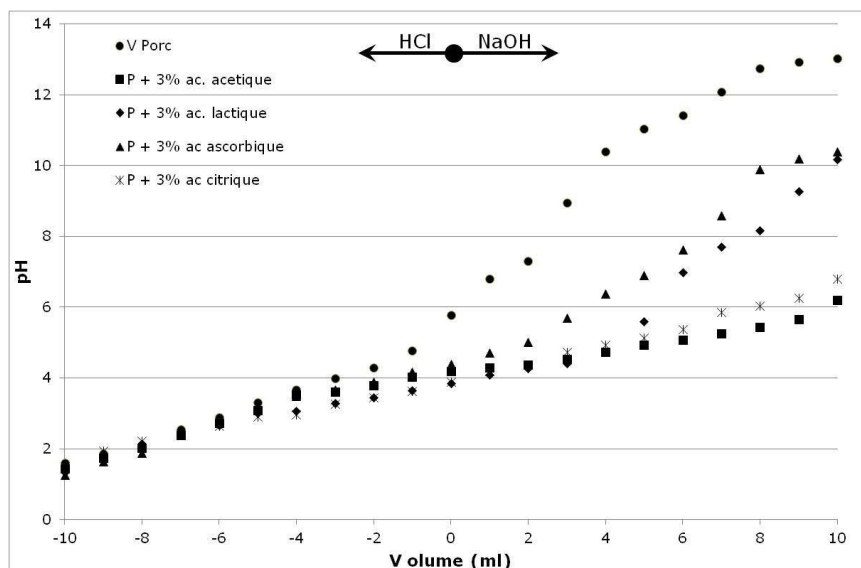


Figure 36 : Courbe de titration de la viande de porc en présence de différents acides organiques avec de l'HCl et du NaOH à 0.5M

Dans chacun des aliments étudiés, l'action de l'acide organique utilisé est différente d'un milieu à un autre. Par exemple dans le comté ou le fromage frais c'est l'acide acétique qui abaisse le plus le pH (-1.5 upH pour 3% w/w d'acide) tandis que dans la viande de porc c'est l'acide citrique (-1.8 upH pour 3% w/w d'acide). Cette action est influencée d'une part par la constante de dissociation de l'acide utilisé (les pKa à 25°C des différents acides utilisés sont de 4,76 pour l'acide acétique, 3,13 ; 4,76 et 6,40 pour l'acide citrique, 3,86 pour l'acide lactique et enfin 4,1 et 11,6 pour l'acide ascorbique) et d'autre part par la force tampon du milieu alimentaire.

Selon Goli et al. (2012) la chute du pH lors de l'ajout d'un acide organique peut être expliquée par deux phénomènes concomitants qui se déroulent dans les milieux riches en protéines comme la viande :

- le pH initial de la matrice correspond à une zone à faible capacité tampon. Dans cette zone de pH, le pouvoir tampon est essentiellement dû aux protéines.
- l'acidification de la viande provoque la dénaturation des protéines. Cette dénaturation se manifeste par une perte de structures tertiaires et quaternaires des protéines, ce qui expose progressivement les sites "titrable" des protéines. Ces sites (des groupes carboxyle, des amines et en particulier des protéines imidazolyle) se lient aux protons et contribuent au pouvoir tampon. Dans le cas d'une viande dite "très glycolytique", quand le pH se rapproche de la valeur du pKa de l'acide lactique, un pouvoir tampon

élevé est obtenu autour de $\text{pH} = 4$ par la contribution du couple acides lactique / lactate (en plus de la mémoire tampon des groupes carboxylates de protéines).

L'effet d'un acide est d'autant plus important que la quantité ajoutée est grande. Lebert et Daudin (2014) ont observé des résultats similaires en ajoutant de 1 à 5% (w/w) d'acide organique (acétique, lactique et citrique) sur la viande de bœuf.

III.2.2.2- Effet de l'ajout des sels et sels d'acides

L'ajout d'un sel (NaCl , KCl , CaCl_2 , ...) a un effet minime voire nul sur le pH et les courbes de titration quel que soit la concentration de sel ajoutée. Même en combinant un sel à un acide, seul l'effet de l'acide est observé, le sel n'influence en rien la baisse de pH (**Figure 37**).

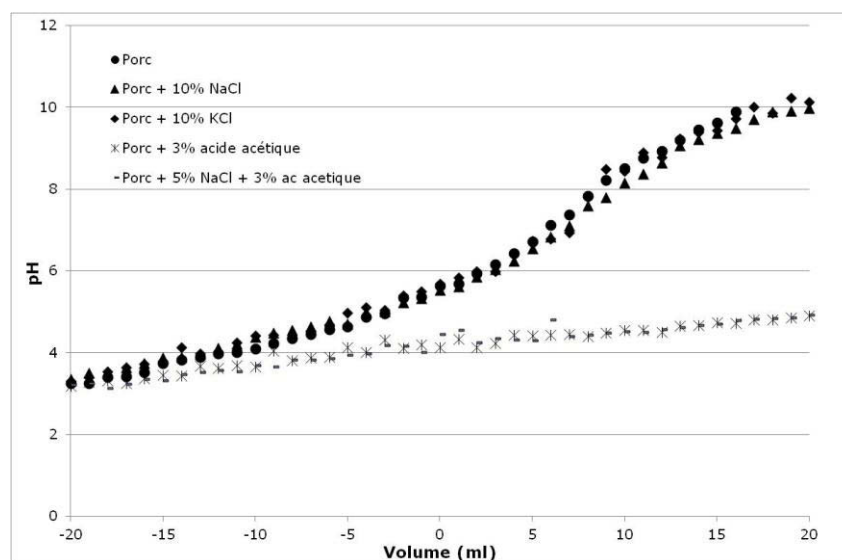


Figure 37 : Influence de l'ajout d'un sel sur les courbes de titrations

L'ajout d'un sel dans un milieu aqueux entraîne une modification du pH comme l'indique la relation de Gibbs-Duhem. Expérimentalement, cette variation a été mise en évidence par Bottin et al., (1991) ou dans les travaux réalisés par Desnier-Lebert (2004) : le pH d'un tampon phosphate ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$) en présence de NaCl , KCl , KNO_2 ou KNO_3 se voit diminué. De plus, le pH diminue d'autant plus que la concentration en sel augmente. Cependant, dans les milieux alimentaires tels que la viande ou le fromage, l'ajout de sel n'a aucun effet sur le pH. Cela est dû à un pouvoir tampon très important de ces aliments.

Les sels d'acide ont peu ou pas d'effet sur le pH selon le type d'aliment concerné (**Figure 38**). Il n'y a pas de réel effet de la concentration de sel d'acide rajouté (**Figure 39**),

sur l'ensemble des dosages réalisés l'écart maximal observé est dans le cas de l'emmental additionné de 3% (w/w) d'acétate de sodium où le pH initial du fromage est abaissé de 0,4 upH (**Figure 40**). Il n'y a pas non plus d'effet de la nature du cation Na^+ ou K^+ , par exemple l'acétate de sodium a un effet similaire à celui de l'acétate de potassium sur la viande de bœuf (**Figure 38**).

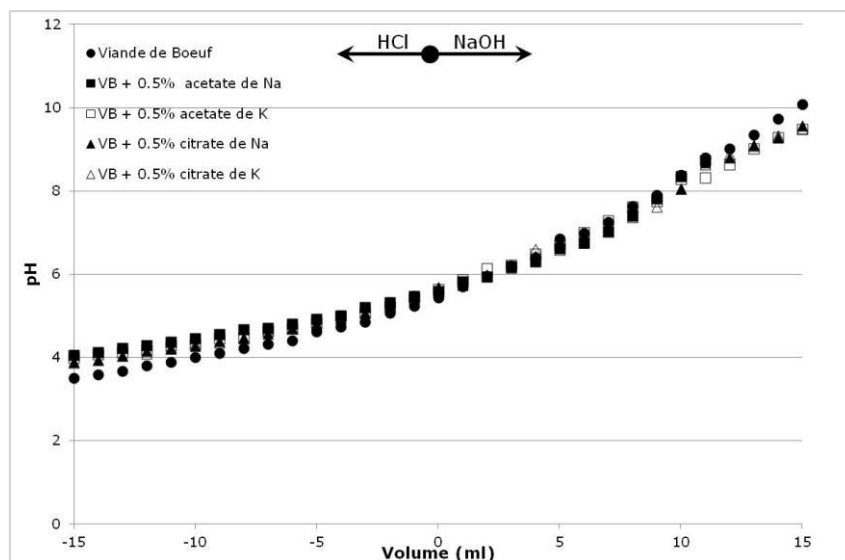


Figure 38 : Effet de la nature du sel d'acide sur le pH

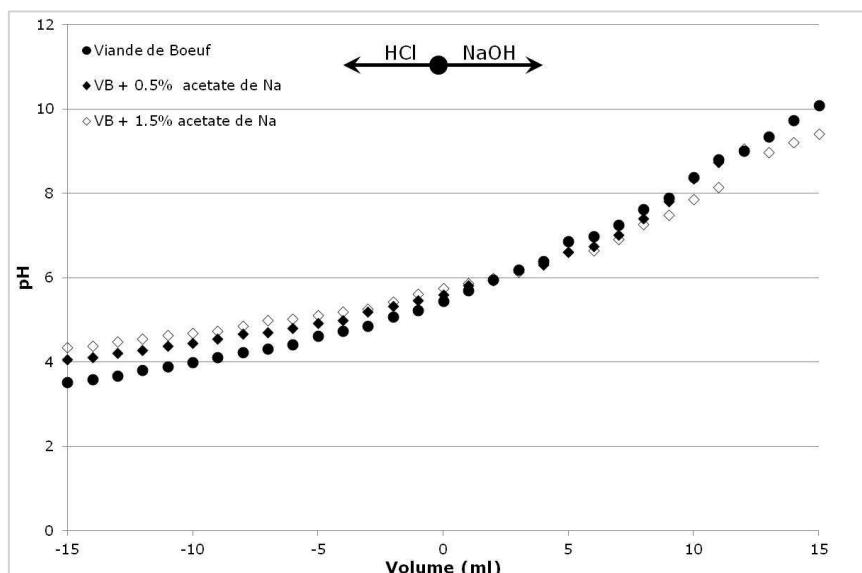


Figure 39 : Effet de la concentration en sel d'acide sur le pH

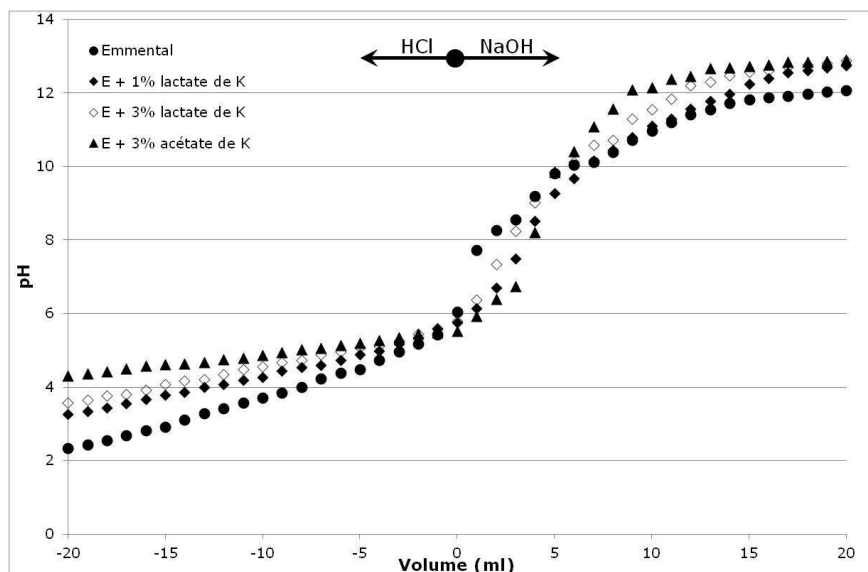


Figure 40 : Courbe de titration de l'emmental en présence lactate de potassium et acétate de potassium

Les sels d'acide peuvent par contre entraîner un décalage de la courbe de titration mais uniquement à des pH faibles (<4) ou forts (>9) : dans ce cas il y a un effet de la concentration du sel d'acide rajouté. Une augmentation du pH est fréquemment observée, ce phénomène est dû à la dissociation du sel qui produit soit de NaOH (pour les sels de sodium) ou du KOH pour les sels de potassium

III.3- PROPRIETES DE SORPTION DES FROMAGES

Les isothermes de désorption présentées sur la **Figure 31** correspondent à une désorption multicouche, comme cela a été défini dans le chapitre Bibliographie. Ces couches peuvent être caractérisées par leurs propriétés thermodynamique. Ainsi, une analyse plus détaillée des paramètres GAB peut fournir des informations importantes par rapport aux effets de l'enthalpie et de l'entropie sur l'adsorption de l'eau par une matrice fromagère

III.3.1- ANALYSE DES ISOTHERMES DE SORPTION A L'AIDE DU MODELE GAB

Les **Tableau 17** et **Tableau 18** présentent les valeurs des paramètres obtenus par les modèles d'ajustement des courbes de sorption à 25, 35 et 45°C. Le modèle GAB permet un ajustement satisfaisant des courbes de sorption des différents fromages.

Tableau 17 : Paramètres calculés des isothermes de désorption par différentes équations

Paramètre	Comté				Emmental		
	25°C	35°C	45°C		25°C	35°C	45°C
Equation GAB							
C_G	1000	1000	1000		1000	1000	1000
X_{mG}	0,047	0,0365	0,0292		0,0304	0,0258	0,0224
K_G	0,9485	0,9646	0,9843		0,9442	0,9505	0,9584
SCE	0,0012	0,0043	0,0044		0,0042	0,0048	0,0031
Equation Dent							
b_0	500	500	500		500	500	500
b	0,9485	0,9695	0,9843		0,9445	0,9505	0,9585
X_m	0,047	0,0365	0,0292		0,0304	0,0257	0,0224
SCE	0,0012	0,0015	0,0044		0,0042	0,0048	0,0031
	Edam				Fromage frais		
	25°C	35°C	45°C		25°C	35°C	45°C
Equation GAB							
C_G	1000	1000	1000		22,525	18,7641	13,9863
X_{mG}	0,0321	0,0303	0,0205		0,0909	0,0802	0,05
K_G	1,0069	1,0047	1,0176		1,0018	0,9997	1,0072
SCE	0,0123	0,0389	0,0137		0,4638	0,2045	4,3746
Equation Dent							
b_0	500	500	500		23,4687	19,022	14,6525
b	1,0069	1,0048	1,0176		1,0018	0,9997	1,0072
X_m	0,0411	0,0303	0,0205		0,0909	0,0802	0,05
SCE	0,0411	0,0389	0,0137		0,4639	0,2046	4,3726

Tableau 18 : Paramètres GAB décrivant l'enthalpie et l'entropie de sorption de l'eau dans les fromages

Paramètre	Comté	Edam	Emmental	Frais
$C_{G,0}$	1,0000	1,0000	1,0000	≈ 0
$K_{G,0}$	1.2620	1.0760	1.0810	1.0370
X_{m0}	0.0098	0.0106	0.0260	0.0060
ΔH_C (kJ/mol)	0.0249	0.0249	0.0249	335.9700
ΔH_k (kJ/mol)	-634.7800	-178.1080	-255.9500	-90.3220
ΔH_m (kJ/mol)	8.1740	7.6110	43.7800	10.1630
H_1 (kJ/mol)	44.1890	43.7320	43.7600	43.9600
H_m (kJ/mol)	44.1640	43.7080	43.7800	43.6200
T_B (K)	333.8400	325.3000	357.6700	337.8000
T_{hm} (K)	307.9300	307.9300	307.9300	307.9300

Pour les fromages affinés (Comté, Edam, Emmental) les valeurs de C_G , k_G et X_{mG} , sont respectivement égale à un, très proche de un et supérieure à zéro. Dans le cas du fromage frais les valeurs de C_G , k_G et X_{mG} , sont respectivement proche de zéro, proche de un et supérieure à zéro. Les valeurs de C_G et X_{mG} diminuent progressivement avec l'augmentation de la température sauf pour les fromages affinés où C_G reste constant. Par contre k_G augmente légèrement pour tous les fromages, ce qui est normal d'un point de vue thermodynamique (Martinez-Monteagudo et Salais-Fierro, 2014).

Du point de vue thermodynamique, C_G représente la différence de potentiel chimique entre les molécules d'eau qui ont été adsorbées dans la première couche et les molécules d'eau adsorbées dans les couches suivantes. Du fait de sa composante enthalpique importante, C_G peut être considérée comme une mesure de la force des molécules d'eau liées à des sites de sorption primaire (Quirijns et al. 2005). Le paramètre k_G représente la différence de potentiel chimique entre les molécules d'eau des volumes d'eau fluide et les molécules adsorbées à la multicouche. k_G possède une contribution entropique importante du fait d'un nombre élevé de configurations possibles et du degré de mobilité des molécules dans le volume d'eau liquide par rapport aux molécules d'eau retenues dans la multicouche (Quirijns et al., 2005). Le paramètre X_{mG} peut être identifié à la quantité d'eau nécessaire pour couvrir et former une couche continue adsorbée sur la surface des aliments. Les molécules d'eau dans cette région sont fixées de façon prioritaire par des sites polaires à la surface de l'aliment en mobilisant des liaisons fortement hydrophiles (Sanchez et al., 1997).

Les fromages affinés étudiés ont des valeurs de C_G et k_G proches de un, ce qui indique que les molécules d'eau sont fortement liés aux sites de sorption primaires formant ainsi une monocouche « forte » dont les propriétés sont très différentes de celle de la multicouche et du volume d'eau liquide. Les combinaisons des valeurs de C_G et k_G indiquent que les couches suivantes sont beaucoup plus légèrement structurées formant ainsi des multicouches ayant des propriétés comparables à celle d'une couche d'eau.

Dans le cas du fromage frais, C_G est proche de zéro et k_G proche de un ce qui montre que la liaison des molécules d'eau à la monocouche est moins forte que dans le cas précédent. De ce fait, les structures des couches suivantes ont des propriétés similaires à celle de l'eau liquide. Ces résultats sont inverses de ceux obtenus par Martinez-Monteagudo et Salais-Fierro (2014) sur du fromage de type mennonite frais et affiné. Il est important de souligner que le

modèle GAB détermine parfois de façon erronée la valeur de k_G à des températures élevées du fait qu'elle soit strictement supérieure à un (Martinez-Monteagudo et Salais-Fierro, 2014).

X_{mG} a tendance à diminuer lorsque la température augmente car la solubilité des constituants de bas poids moléculaire, produits par l'hydrolyse des caséines, augmente avec la température, modifiant la force et le nombre d'interactions hydrophiles et réduisant considérablement la quantité de sites vacants pour l'adsorption de l'eau (Simal et al., 2007).

Les valeurs estimées de ΔH_C sont quasi nulles pour les fromages affinés et très grandes pour le fromage frais. Ces valeurs représentent la chaleur de sorption de la monocouche et elles doivent être positives en raison des liaisons fortement hydrophiles entre les molécules d'eau adsorbées et les sites de sorption primaires à la surface du fromage. Enfin, les valeurs estimées de ΔH_k sont négatives, indiquant que les molécules d'eau sont moins solidement liées dans multicouche (Simal et al., 2007).

III.3.2- CHALEUR DE SORPTION

La chaleur isostérique de sorption varie avec la quantité d'eau désorbée par le substrat. La **Figure 41** présente les courbes de la chaleur isostérique de sorption (Q_{st}) en fonction de la teneur en humidité des fromages étudiés, elles peuvent être utilisées pour étudier l'intensité de l'énergie de liaison, ou la disponibilité des sites polaires à la vapeur d'eau (Arslan et Togrul, 2005). On peut observer une diminution progressive de la chaleur de sorption avec l'augmentation de la teneur en eau. Les valeurs élevées de la chaleur isostérique de sorption à des teneurs en humidité faibles indiquent une forte interaction des constituants de l'aliment avec l'eau (Thanuja et Ravindra, 2014). D'après Rao et al., (2006), la diminution de la chaleur isostérique de sorption avec l'augmentation de la teneur en eau est due au fait qu'initialement la sorption se produit sur les sites les plus actifs donnant lieu à une haute énergie d'interaction. Quand ces sites sont occupés, la sorption se produit alors sur des sites moins actifs donnant des chaleurs de sorption plus faibles (Iglesias et Chirife, 1976). Lorsque la teneur en eau du produit augmente, les sites disponibles pour la sorption sont réduits ce qui se traduit par des valeurs plus faibles de chaleurs isostériques (Thanuja et Ravindra, 2014).

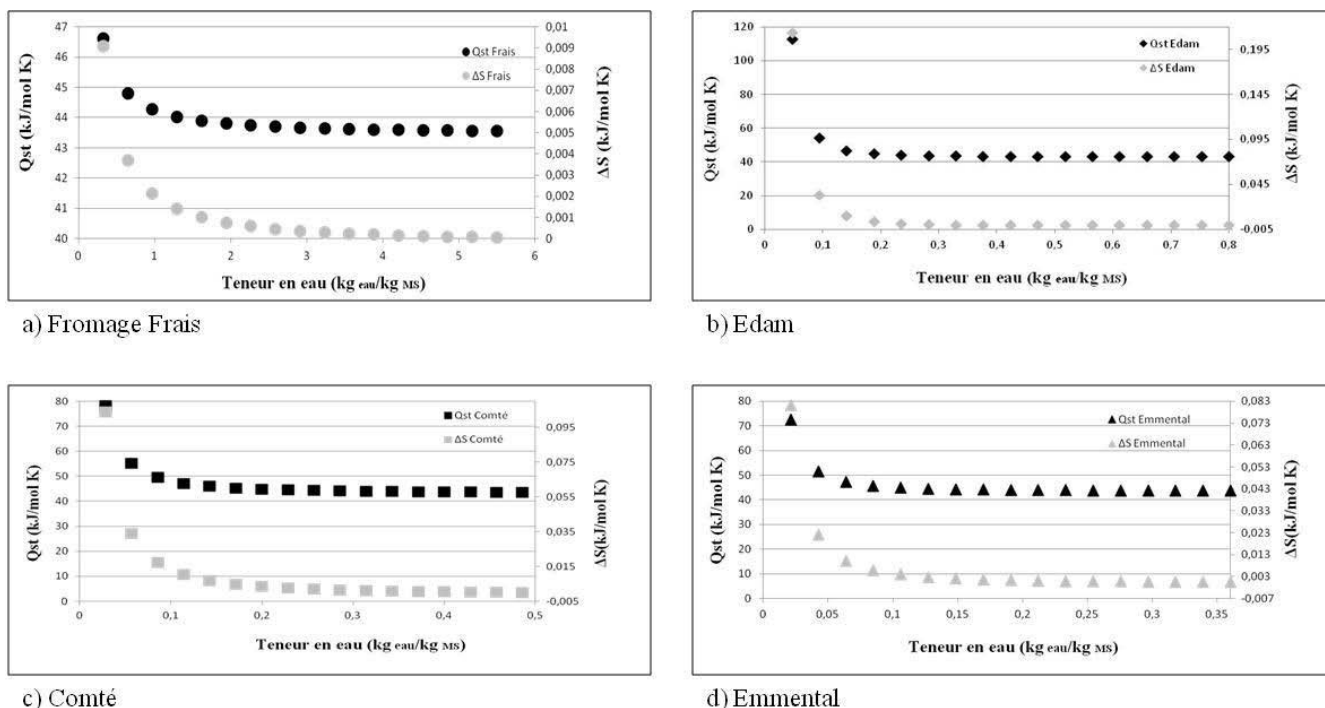


Figure 41 : Chaleur isostérique de sorption et entropie des fromages à différents teneurs en eau

La chaleur isostérique nette de sorption (q_{st}) est définie comme la chaleur isostérique de sorption moins la chaleur de vaporisation de l'eau à la température du système. Sa connaissance est nécessaire non seulement pour la compréhension qualitative de l'état de l'eau à la surface de l'aliment mais aussi pour des études de conception d'installations de séchage par exemple (Tolaba et al., 2004). Elle est considérée comme une indication des forces d'attraction intermoléculaire entre les sites de sorption et la vapeur d'eau (Wang et Brennan, 1991).

III.3.3- THEORIE DE COMPENSATION ENTHALPIE-ENTROPIE

La **Figure 42** montre la relation entre l'enthalpie et l'entropie de sorption de l'eau dans les fromages frais et affinés. Il existe une relation linéaire entre q_{st} et ΔS , de plus les coefficients de détermination R^2 sont supérieurs à 0,99 ce qui indique qu'une compensation existe. De cette relation est déduite la température isocinétique T_B dont les valeurs sont de 333,8 K ; 325,3 K ; 357, 7 K et 337,8 K respectivement pour le Comté, l'Edam, l'Emmental et le Fromage Frais.

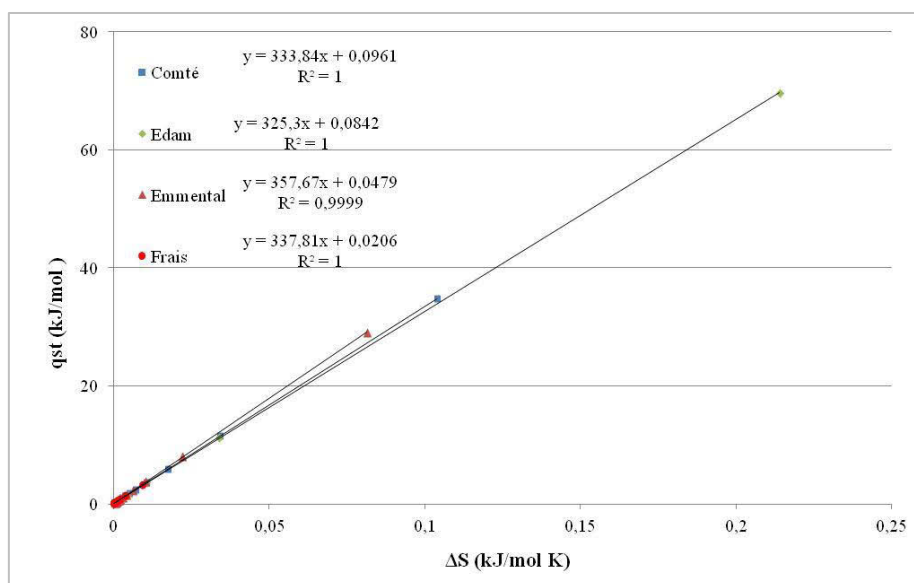


Figure 42 : Relation linéaire entre l'enthalpie et l'entropie de désorption de l'eau dans les fromages

Selon Krug et al. (1976), une relation linéaire entre les valeurs d'enthalpie et d'entropie ne signifie pas nécessairement que la compensation existe, il faut plutôt que la température harmonique T_{hm} soit différente de T_B . La valeur de T_{hm} est de 307,9 K pour tous les fromages étudiés, et est significativement différente des valeurs de T_B ce qui confirme qu'on peut appliquer la théorie de compensation pour la sorption de l'eau dans le Comté, l'Edam, l'Emmental et le Fromage Frais. En outre, la théorie de compensation suggère que la sorption de l'eau par les matrices fromagères est conduite par l'enthalpie dès lors que T_B est supérieure à T_{hm} . Cela signifie également qu'il y a une température isocinétique pour la sorption de l'eau à différentes teneurs en eau, donc que le mécanisme de sorption n'entraîne pas de modifications structurelles importantes dans le fromage (Martinez-Monteagudo et Salais-Fierro, 2014).

La **Figure 41** montre que l'entropie du Comté et du Fromage Frais diminue avec l'augmentation de la teneur en eau. Lorsque l'humidité contenue dans l'aliment atteint l'état de saturation, l'entropie tend vers l'entropie de l'eau libre ($0 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$). Des comportements identiques ont été observés pour la betterave (Iglesias et al., 1976).

III.3.4- POTENTIEL DE SURFACE

La pression de propagation ou potentiel de surface, correspond à l'énergie libre d'excès. Elle est définie comme la différence entre le potentiel chimique de l'adsorbant pur et celui de l'adsorbant en sorption. (Rizvi and Benado, 1984 ; Arslan et Togrul 2005)

Les potentiels de surface du Fromage Frais et de l'Edam sont présentés dans la **Figure 43**. Pour chacun des fromages étudiés, le potentiel de surface augmente avec l'activité de l'eau. Une augmentation du potentiel de surface avec l'augmentation de température est observée dans le cas des fromages affinés tandis que le potentiel de surface diminue avec l'augmentation de la température dans le cas du fromage frais. Selon Martinez-Monteagudo et Salais-Fierro, (2014), cela peut être due aux changements dans la structure de la matrice fromagère induite par l'hydrolyse des protéines. Ces résultats sont cohérents dans le cas des fromages affinés contrairement au cas du fromage frais. En effet, il a été rapporté que les protéines dans du fromage de chèvre passaient d'une structure ouverte irrégulière à une structure plus régulière, dense et compacte au fur et à mesure de l'affinage. Ce changement peut entraîner la libération de l'eau fortement liée à la surface du fromage en raison d'une réduction de la surface. Par conséquent, la zone de molécules adsorbées est plus grande dans les fromages affinés, diminuant les valeurs de pression d'étalement et limitant l'effet de la température (Martinez-Monteagudo et Salais-Fierro, 2014).

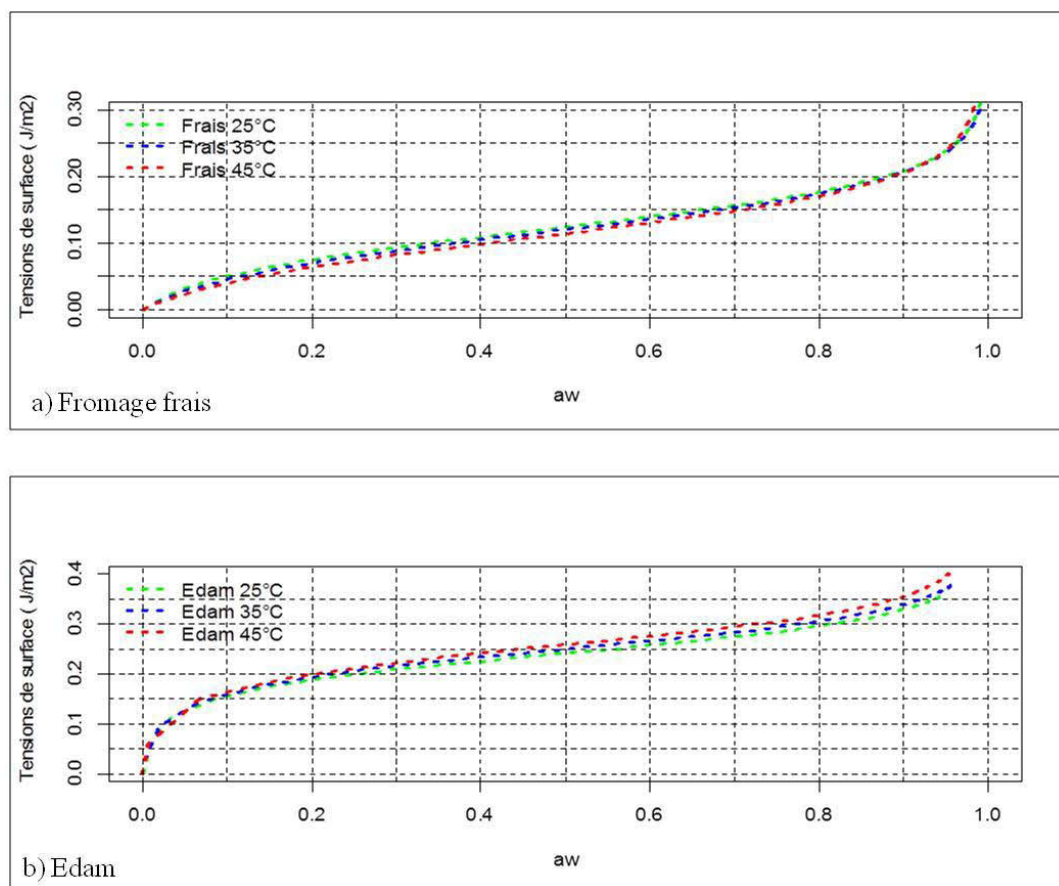


Figure 43 : Isotherme du potentiel de surface en fonction de l'activité de l'eau

III.4- APPLICATION DU MODELE THERMODYNAMIQUE

Dans un souci d'aider les industries agroalimentaire à la formulation de nouveaux produits, il est important de concevoir des modèles simulant les transferts de matière, de chaleur et d'énergie au sein des matrices alimentaires. Multieq est un outil qui aide à la prédiction du pH et de l'activité de l'eau de ces milieux complexes et mal caractérisés, le principe étant de créer une molécule fictive ayant le même comportement que l'aliment étudié dans différentes conditions.

Pour les espèces qui n'existent pas dans Multieq, il est nécessaire de créer de nouveaux fichiers correspondant comme nous l'avons dit précédemment, la prise en compte des denrées alimentaire dans Multieq est réalisée en considérant chaque aliment comme un constituant unique caractérisé par plusieurs pKa. A partir des courbes de titration, nous avons supposé que six pKa étaient nécessaires pour la caractérisation. La masse molaire et la décomposition en groupe fonctionnels sont déterminées à partir de la composition réelle de l'aliment, principalement en acides aminés (excepté les molécules soufrées) et parfois en acide gras. La prépondérance de chaque groupe fonctionnel est équivalente dans la molécule et l'aliment réel et la masse molaire de la molécule équivaut à la somme des masses molaires des groupes fonctionnels. En tenant compte principalement de la composition en protéine, chaque molécule contient un groupe NH_2 et COOH . L'aliment est ainsi décomposé en forme neutre, acide et basique. Nous détaillerons par la suite les résultats obtenus sur les différents produits carnés ou fromagers en choisissant les courbes les plus représentatives.

III.4.1- APPLICATION AUX PRODUITS CARNES

En comparant les courbes de titration de la viande de bœuf et celle du porc, il en ressort qu'elles sont similaires, même en présence d'un additifs (**Figure 44**). De plus, leur composition en eau, lipide et protéine est quasiment identique (**Tableau 19**), ce qui laisse à supposer que ces deux types de viande peuvent être représentés par un même modèle. Ainsi, les deux types de viande sont assimilés et représentés par le même modèle. Dans ce travail, les essais et calculs ont été principalement réalisés sur la viande de porc en raison de son coût moins important que celui de la viande de bœuf.

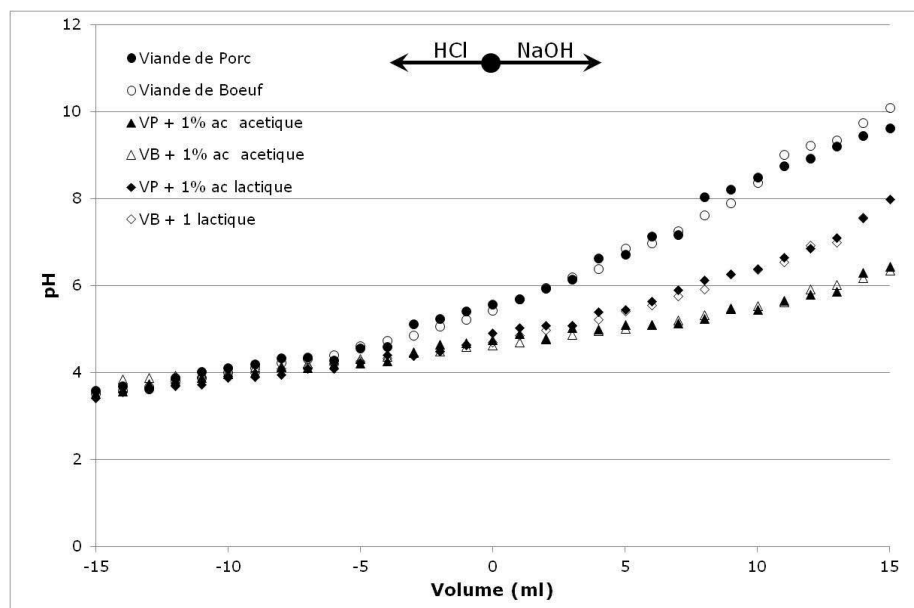


Figure 44 : comparaison entre les courbes de titration de la viande de porc et celle de bœuf

Tableau 19 : Exemple de la composition nutritionnelle de viandes de bœuf et de porc 100g (FAO 2007)

Produit	Eau	Protéines	Graisse	Cendres
Boeuf (maigre)	75.0	22.3	1.8	1.2
Boeuf (carcasse)	54.7	16.5	28.0	0.8
Porc (maigre)	75.1	22.8	1.2	1.0
Porc (carcasse)	41.1	11.2	47.0	0.6
Graisse de bœuf (sous-cutanée)	4.0	1.5	94.0	0.1
Graisse de porc (lard dorsal)	7.7	2.9	88.7	0.7

A partir de la composition partielle des différents produits carnés (**Tableau 11**, cf paragraphe **II.4.2**), nous avons déterminé la nature et la proportion des différents groupes fonctionnels qui constituent les molécules fictives de chacune des viandes (**Tableau 20**). Les masses molaires et pK_a sont ajustés à l'aide d'une ou deux courbes de titration (base d'apprentissage). Chaque molécule fictive représente un modèle qui est validé en comparant les données prédites à celle de la base de validation sans aucun ajustement supplémentaire. Le modèle retenu est celui ayant l'erreur sur la somme des carrés des différences entre les valeurs réelles et prédites minimale.

Tableau 20 : Description des molécules fictives des différentes viandes

		Porc	Poulet	Saumon	Cabillaud
Masse Molaire		1770,03	1309,91	2335,25	1398,69
pKa	pKa 1	1,6	1,1	1,5	2,1
	pKa 2	2,9	2,2	2,3	3,2
	pKa 3	3,8	3,6	3,6	4,7
	pKa 4	7,4	7,7	8,2	8,9
	pKa 5	11,5	12	11,5	12,5
	pKa 6	13,4	12,8	12,4	13,6
Groupes fonctionnels	CH ₃	7	5	10	6
	CH ₂	19	16	24	15
	CH	16	11	21	13
	C	1	1	1	1
	ACH	4	3	6	3
	AC	1	1	2	1
	OH	2	1	2	1
	CH ₂ NH	1		1	1
	CHNH			1	
	NH ₂	16	11	21	12
	NH ₃ ⁺	1	1	1	1
	COOH	16	11	22	13
	COO ⁻	1	1	1	1

Les prédictions réalisées pour les courbes de titration sont très bonnes comme le montre les **Figure 45** et **Figure 46**. Les prédictions sont optimisées pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 8 pour l'ensemble des produits carnés et laitiers étudiés. Les écarts entre courbes expérimentales et courbes prédites sont en moyenne inférieurs à 0,2 upH dans le domaine de pH allant de 2 upH à 10 upH.

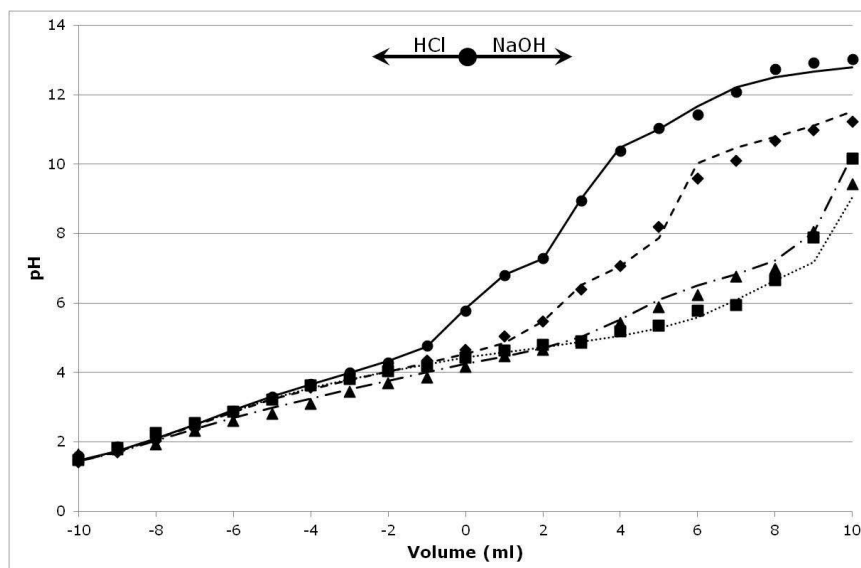


Figure 45 : Comparaison des courbes de titration expérimentales et prédites de viande de porc en présence d'un acide organique

Viande (● ———), viande + 2% acide acétique (■), viande + 2% acide citrique (▲ — . —), viande + 2% acide ascorbique (◆ — — —). Les points correspondent aux mesures expérimentales et les lignes aux prédictions du modèle.

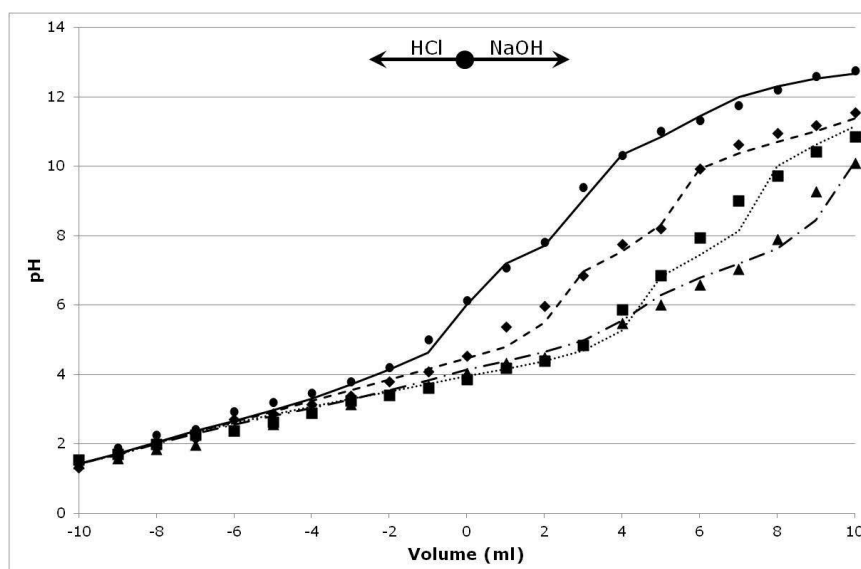


Figure 46 : Comparaison des courbes de titration expérimentales et prédites de chair de saumon en présence ou non d'acide.

Saumon (● ———), Saumon + 2% d'acide citrique (▲ — . —), Saumon + 2% d'acide lactique (■), Saumon + 2% d'acide ascorbique (◆ — — —). Les points correspondent aux mesures expérimentales et les lignes aux prédictions du modèle

Dans certains cas rares, bien que l'ajustement des prédictions sur les courbes de titration soit optimisé pour un domaine de pH compris entre 2 et 8, il est impossible d'obtenir des

prédictions correctes, en présence d'acide, pour des valeurs de pH supérieures à 5. C'est par exemple le cas de la viande de porc en présence d'acide lactique représenté en **Figure 47** ou celui du poulet en présence d'acide ascorbique. De plus, l'écart entre les valeurs mesurées et les valeurs prédites de pH s'accroît d'autant plus que la concentration en acide ajouté augmente. Ces écarts de prédiction sont probablement dus à la composition en groupes fonctionnels des molécules créées, le logiciel Multieq prend mal en compte les interactions entre substrat protéique et acide.

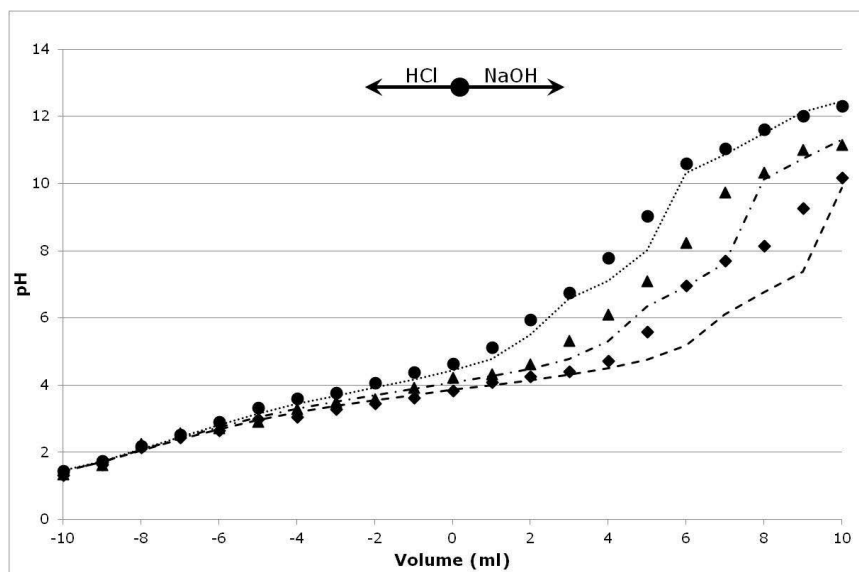


Figure 47 : Comparaison des courbes de titration expérimentales et prédites de viande de porc en présence d'acide lactique.

Viande + 1% d'acide (●), viande + 2% d'acide (▲ — . —), viande + 3% d'acide (◆ — — —). Les points correspondent aux mesures expérimentales et les lignes aux prédictions du modèle.

De façon générale, d'excellentes prédictions sont obtenues pour les courbes de titration. Les écarts entre les valeurs expérimentales et prédites sont inférieurs à 0,2 unité de pH dans un domaine de pH allant de 2,0 à 8,0 unités pH. Le modèle prévoit correctement les variations de pH en présence ou non d'acides organiques. Comme dans le cas de la gélatine étudiée par Desnier-Lebert (2004), il tient compte de l'effet quasi inexistant d'un sel sur le pH.

Les courbes de sorption sont également correctement prédites en présence de différents sel (NaCl, KCl, Nitrites et Nitrates) comme le montre les **Figure 48**, **Figure 49** et **Figure 50**. Les prédictions ont une bonne précision sur toute la plage d' a_w de la viande sans additif, et pour des valeurs d' a_w supérieures à 0,75 en présence de sel. Les écarts entre les prédictions et les données expérimentales sont inférieurs à 5% sur la plage d' a_w correctement prédite.

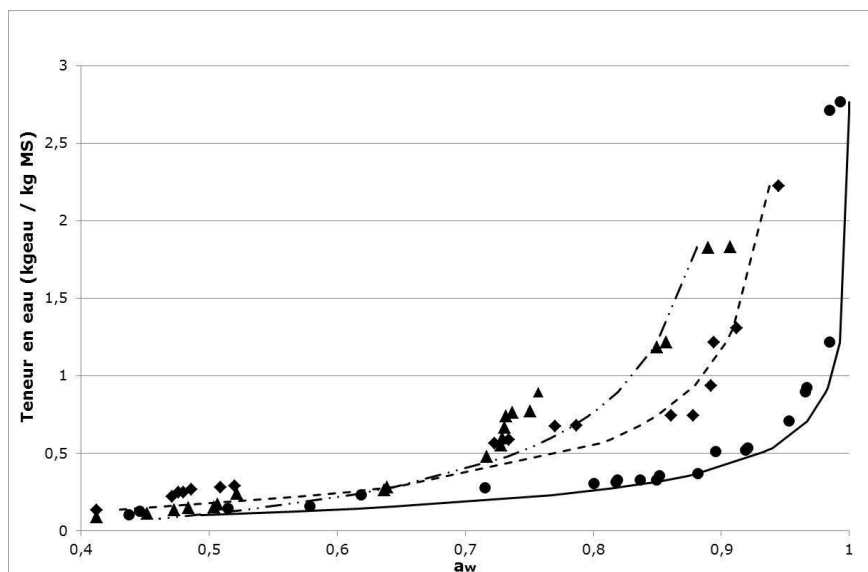


Figure 48 : Comparaison des isothermes de sorption expérimentales et prédites pour la viande de porc avec ou sans sel
Viande (● ———), viande + 5 % de NaCl (◆ — — —), viande + 10 % de NaCl (▲ — . .). Les points correspondent aux mesures expérimentales et les lignes aux prédictions du modèle.

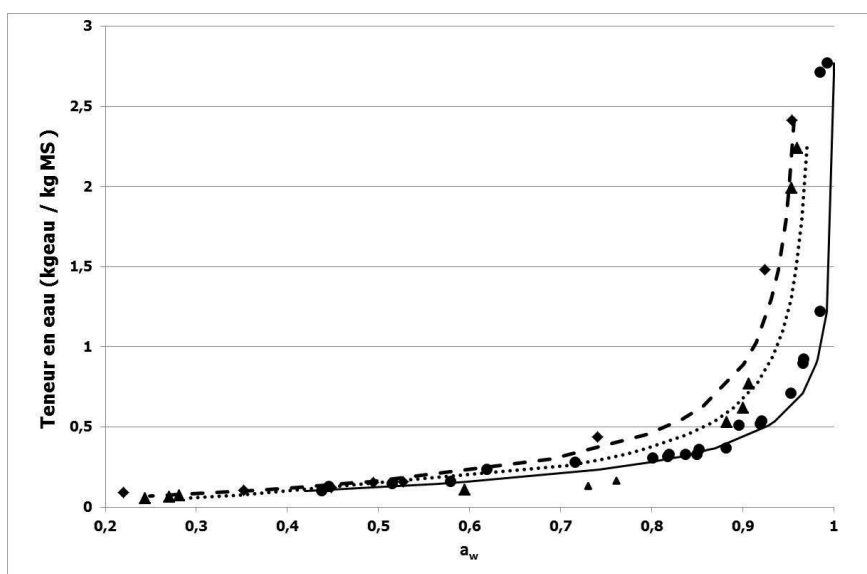


Figure 49 : Comparaison des courbes de sorption expérimentales et prédites pour la viande de porc en présence de sel de nitrites ou nitrates.
Viande de porc + 50g/l % de NaNO_2 (◆ — — —), viande + 5 % de KNO_3 (▲ — . .). Les points correspondent aux mesures expérimentales et les lignes aux prédictions du modèle

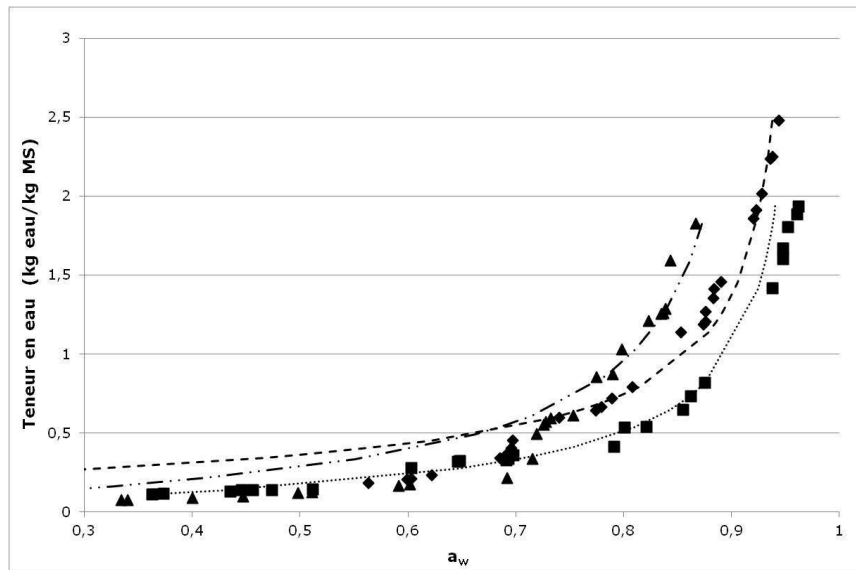


Figure 50 : Comparaison entre les isothermes de sorption expérimentale et prédite pour la viande de poulet.

Poulet + 5 % de NaCl (◆ — — —), Poulet + 5 % de CaCl₂ (■.....), Poulet + 10 % de NaCl (▲ — . .). Les points correspondent aux mesures expérimentales et les lignes aux prédictions du modèle.

De manière similaire à ce qu'a démontré Desnier-Lebert (2004), les écarts entre mesure et prédictions sont moins importants en présence de NaCl (<0.3%) qu'en présence de KCl (0.8%) pour de faibles concentration en sel (**Figure 51**). Dans le cas du CaCl₂, les écarts entre mesure et prédictions sont plutôt inférieurs à 0.3% (**Figure 50**).

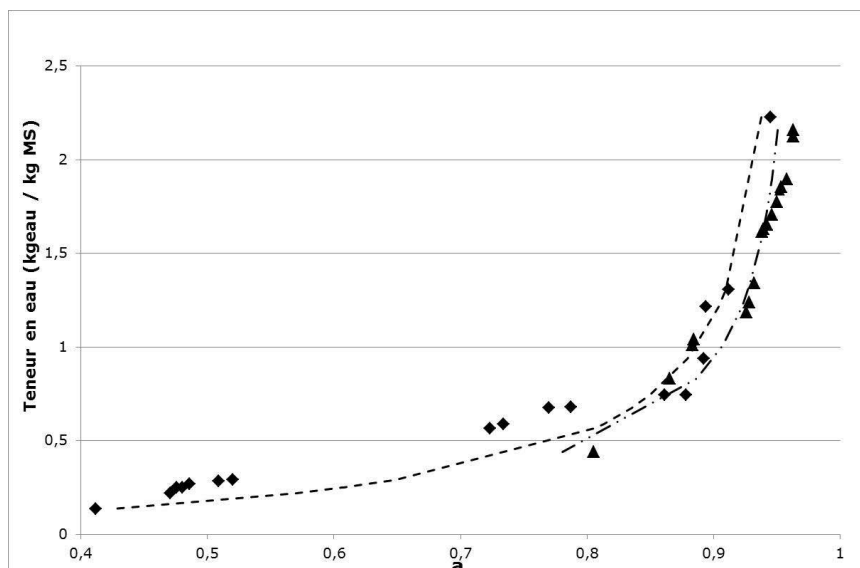


Figure 51 : Comparaison des courbes de sorption expérimentales et prédites pour la viande de porc avec sel.

Viande + 5 % de NaCl (◆ — — —), viande + 5 % de KCl (▲ — . .). Les points correspondent aux mesures expérimentales et les lignes aux prédictions du modèle.

Les courbes de sorption sont aussi correctement prédites avec ou sans ajout de sel. Les écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites sont en moyenne inférieurs à 0,01 unité d' a_w lorsque l' a_w est inférieur à 0,95 et compris entre 0,01 et 0,02 unité d' a_w pour une a_w supérieure à 0,95.

Si les résultats sont tout à fait satisfaisants pour les prédictions de pH (**Figure 52**), le modèle n'est pas prédictif en ce qui concerne l' a_w pour la molécule fictive de cabillaud (**Figure 53**). Cette incompatibilité du modèle thermodynamique peut être due à la composition en groupes fonctionnels de la molécule de cabillaud. Il est probable que certains groupes fonctionnels aient été sous-estimés ce qui ne permet pas au modèle de bien prédire l' a_w . Pourtant, la composition en groupes fonctionnels du cabillaud est proche de celle du poulet et, dans le cas du poulet, les prédictions sont satisfaisantes aussi bien pour le pH que pour l' a_w . Ce qui laisse à supposer une autre hypothèse : le rapport eau / matière sèche est trop important dans la composition du cabillaud. En effet, pour ce qui est des autres produits carnés, ce rapport est en moyenne de 70/30 tandis que dans le cas du cabillaud ce même rapport est de 80/20. Cette forte teneur en eau couplée à une sous-estimation de certains groupes fonctionnels pourrait justifier les erreurs de prédiction rencontrées pour l' a_w .

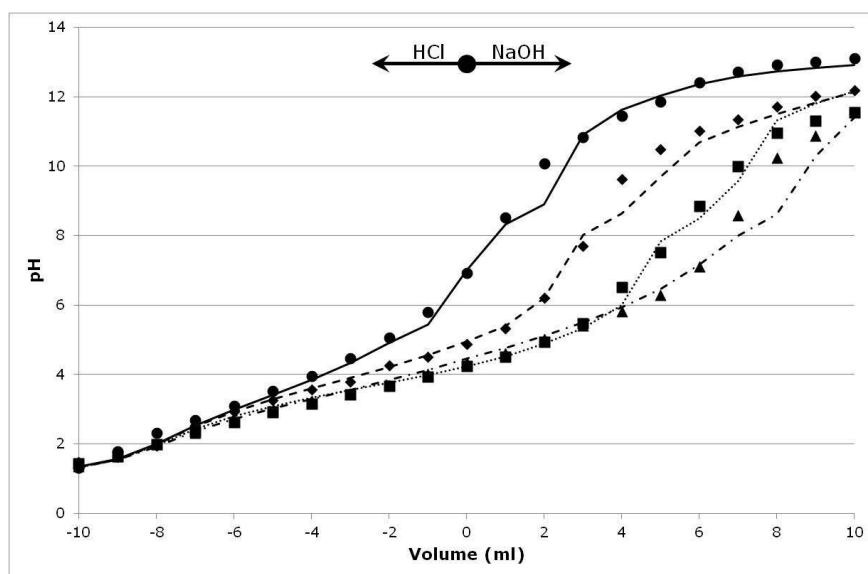


Figure 52 : Comparaison des courbes de titration expérimentales et prédites de chair de cabillaud en présence ou non d'acide.

Cabillaud (● ———), Cabillaud + 2% d'acide citrique (▲ — . —), Cabillaud + 2% d'acide lactique (■.....), Cabillaud + 2% d'acide ascorbique (◆— — —). Les points correspondent aux mesures expérimentales et les lignes aux prédictions du modèle

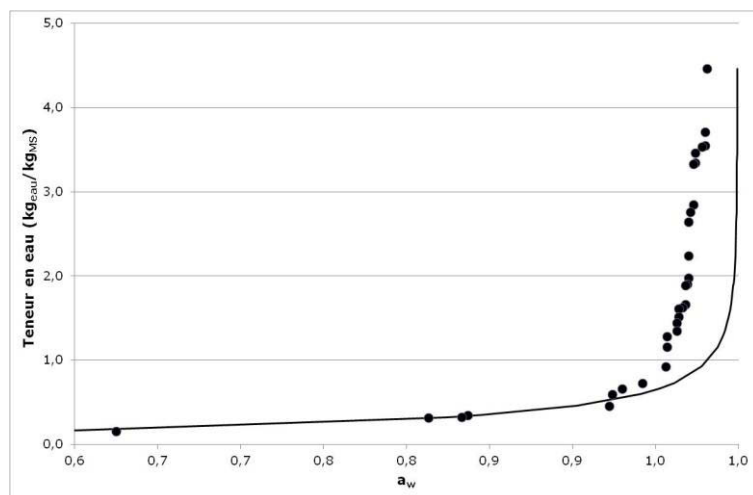


Figure 53 : Comparaison de l'isotherme de sorption expérimentale et prédite de chair de cabillaud.

Les points correspondent aux mesures expérimentales et les lignes aux prédictions du modèle

Un problème, qui à l'heure actuelle n'était pas encore totalement résolu, concerne la forte teneur en matières grasses de la chair de certains poissons comme le saumon. Cette difficulté, mise en évidence par Iglesias et Chirife (1977) et en partie surmontée par Rougier et al. (2007), concerne la non-interaction entre les globules lipidiques et la matrice protéique, ce qui se traduit par une augmentation de la quantité de matière sèche.

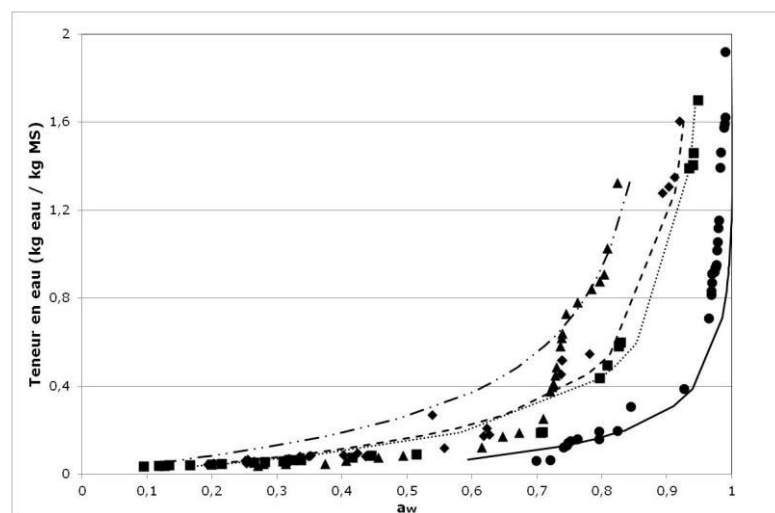


Figure 54 : Comparaison des isothermes de sorption expérimentales et prédites de chair de saumon en présence ou non de sel.

Saumon (● —), Saumon + 5% de NaCl (◆ — —), Saumon + 5% de KCl (■), Saumon + 10% de NaCl (▲ — . —). Les points correspondent aux mesures expérimentales et les lignes aux prédictions du modèle

La molécule fictive de saumon est la seule, parmi les produits carnés, dans laquelle les acides gras, présents en quantité importante, ont été pris en compte. La **Figure 54** montre les résultats de prédiction obtenus pour le saumon en présence ou non de sel. Cependant, les prédictions avec une molécule identique (même pKa, et masse molaire) sans prendre en compte la matière grasse ne sont pas satisfaisantes aussi bien pour les prédictions d' a_w que de pH (**Figure 55**). Les acides gras ont une influence principalement sur le nombre de groupes fonctionnels CH_2 .

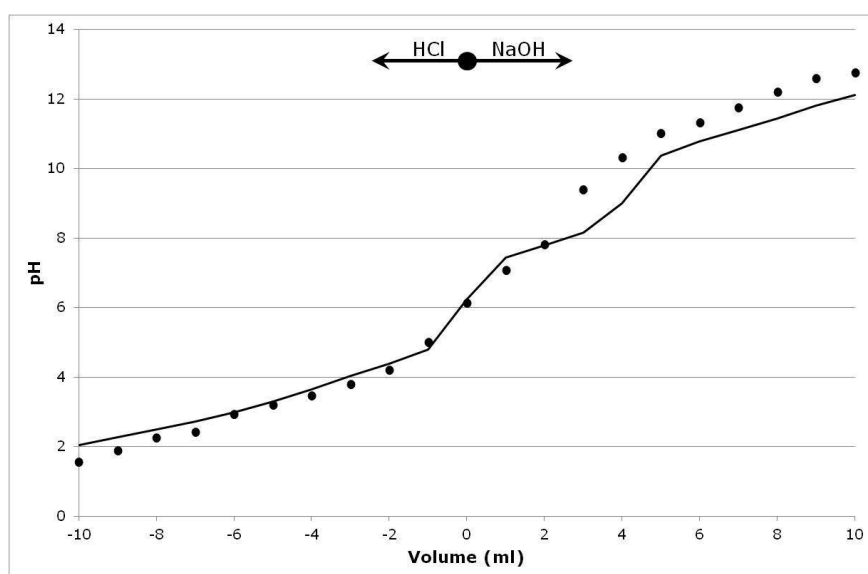


Figure 55 : Comparaison entre les isothermes de sorption expérimentales et prédites de chair de saumon pour une molécule sans acide gras pris en compte
Les points correspondent aux mesures expérimentales et les lignes aux prédictions du modèle

III.4.2- APPLICATION AUX PRODUITS LAITIERS

En 2003, Gros et Dussap ont utilisés avec succès le modèle thermodynamique développé par Achard pour la prédiction des propriétés physico-chimiques d'un modèle lait. Cette application est poursuivie en étudiant des produits de transformation laitière à savoir du fromage frais et trois fromages affinés (Emmental, Comté, Edam). La démarche mise en place pour les produits carnés est appliquée aux fromages pour qu'ils soient définis comme des constituants dans la base de données du logiciel thermodynamique. La nature et le nombre de groupements fonctionnels utilisés sont liés à la composition en protéine et acide gras de ces fromages (**Tableau 12**). La courbe de titration d'un fromage sans additifs constitue la base d'apprentissage, les autres courbes appartiennent à la base de validation. Les caractéristiques des molécules fictives créées sont présentées dans le **Tableau 21**.

Tableau 21 : Description des molécules fictives des différents fromages

		Comté	Edam	Emmental	F. Frais
Masse Molaire		2196,33	3440,59	2335,25	2608,1
pKa	pKa 1	4,5	3,8	1,5	1,5
	pKa 2	4,5	4,1	2,3	2
	pKa 3	4,6	4,2	3,6	3,7
	pKa 4	8,1	7,1	8,2	5,9
	pKa 5	14,1	10,8	11,5	9,7
	pKa 6	6,2	11,3	12,4	11,6
Groupes fonctionnels	CH ₃	8	9	13	7
	CH ₂	62	16	90	31
	CH	9	13	16	13
	C		1		1
	ACH	3	3	4	4
	AC	1	2	2	2
	OH	2	2	3	2
	CH ₂ NH		1		1
	CHNH		1		1
	NH ₂	2	2	2	2
	NH ₃ ⁺	7	16	10	9
	COOH	6	6	8	4
	COO ⁻	8	18	13	11

Le modèle prédit correctement les courbes de titration des fromages avec ou sans ajout de différents additifs. Les prédictions sont optimisées sur une plage de allant de 2,0 upH à 8,0 upH et les écarts maximaux entre le pH expérimental et prédit est de 0,2upH.

Les **Figure 56** et **Figure 57** montrent que le modèle thermodynamique permet une bonne prédiction pour les molécules fictives de fromage en présence d'acide et/ou de sel. L'effet de la concentration en acide est bien représenté (plus la quantité d'acide ajouté est grande et plus le pH diminue) ainsi que l'absence d'effet du sel sur le pH (le sel n'influe quasiment pas sur le pH même en présence d'acide).

La prédiction en présence de sel d'acide est également correcte, l'effet peu significatif des sels est bien représenté quelque soit le proton Na⁺ ou K⁺. Il en est de même pour l'absence d'effet de la concentration en sel d'acide rajouté (**Figure 58**)

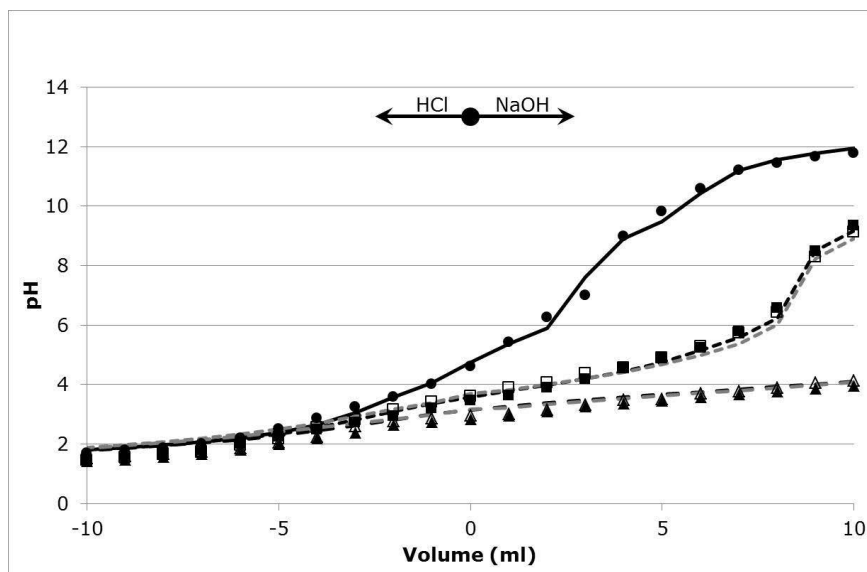


Figure 56 : Comparaison des courbes de titration expérimentales et prédites du fromage frais en présence de d'acide lactique et de chlorure de sodium.

Fromage frais (● ———), fromage frais + 1 % d'acide lactique (■ - - - - -), fromage frais + 1 % d'acide lactique + 5% NaCl (□ - - - - -), fromage frais + 3 % d'acide lactique (▲ - - - - -), fromage frais + 3 % d'acide lactique + 5% NaCl (△ - - - - -). Les points correspondent aux mesures expérimentales et les lignes aux prédictions du modèle.

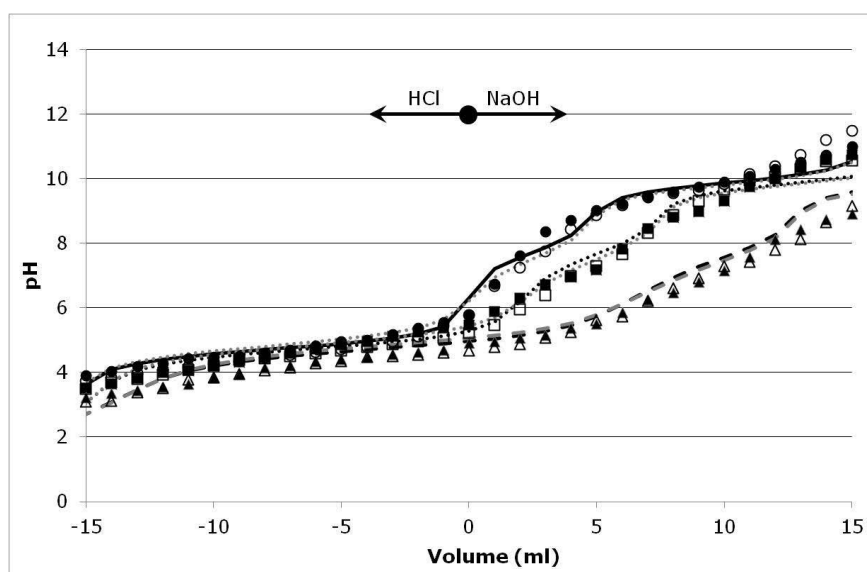


Figure 57 : Comparaison des courbes de titration expérimentales et prédites du Comté en présence de d'acide citrique et de chlorure de sodium.

Comté (● ———), Comté + 5% de NaCl (○ - - - - -), Comté + 1 % d'acide citrique (■ - - - - -), Comté + 1 % d'acide citrique + 5% de NaCl (□ - - - - -), Comté + 3 % d'acide citrique (▲ - - - - -), Comté + 3 % d'acide citrique + 5% de NaCl (△ - - - - -). Les points correspondent aux mesures expérimentales et les lignes aux prédictions du modèle.

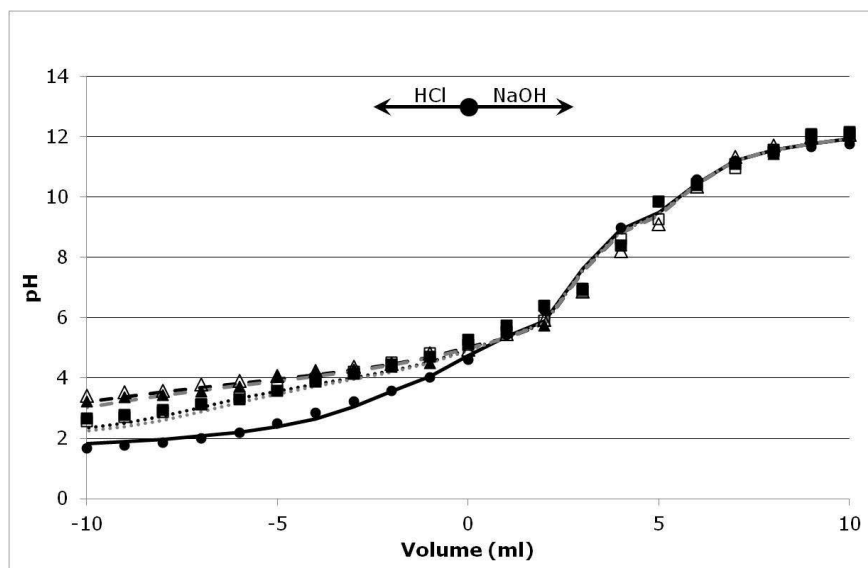


Figure 58 : Comparaison des courbes de titration expérimentales et prédites du fromage frais en présence de lactate de sodium ou de lactate de potassium

Fromage frais (● ———), fromage frais + 1 % de lactate de sodium (■), fromage frais + 3 % de lactate de sodium (▲ ———), fromage frais + 1 % de lactate de potassium (□), fromage frais + 3 % de lactate de potassium (△ ———). Les points correspondent aux mesures expérimentales et les lignes aux prédictions du modèle.

Les résultats de prédiction des courbes de sorption par l'approche thermodynamique sont également très satisfaisants pour les quatre fromages, la **Figure 59** présente un exemple de résultats obtenus avec du fromage frais. Les écarts moyens sont inférieurs à 0,01 unité d' a_w et les écarts maximaux sont inférieurs à 0,015 unité d' a_w dans le domaine 0,8 à 1,0.

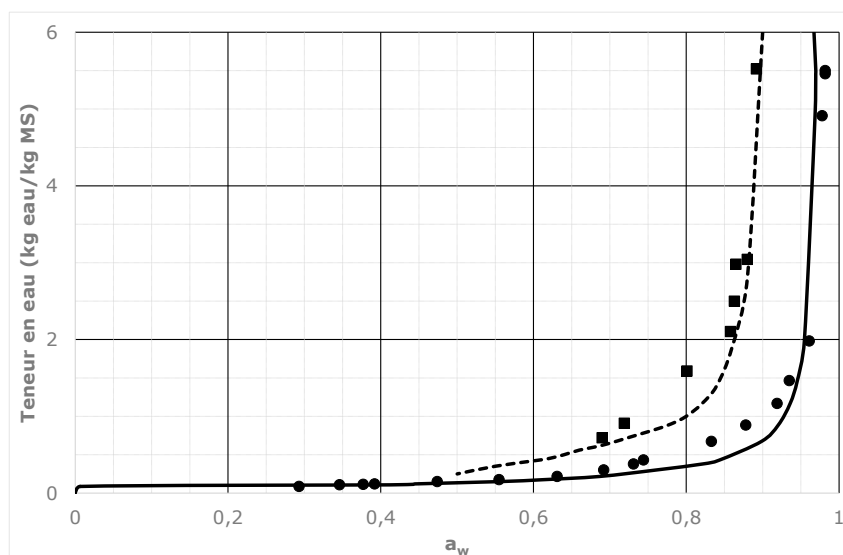


Figure 59 - Comparaison des courbes de sorption expérimentales et prédites du fromage frais en présence de chlorure de sodium

Fromage frais (● ———) fromage frais + 10 % de chlorure de sodium (■). Les points correspondent aux mesures expérimentales et les lignes aux prédictions du modèle.

III.4.3 CONCLUSION PARTIELLE

Les résultats présentés montrent la capacité du modèle thermodynamique à prendre en compte correctement et simultanément des constituants aussi complexes additionnés d'un ou plusieurs additifs. Le modèle prédit le pH et l' a_w de produits carnés et laitiers en présence ou non de différents additifs (sels, acides organiques, sel d'acide organiques) et il est possible, avec un effort expérimental limité, de pouvoir prédire l'évolution des propriétés physico-chimiques de milieux biologiques liquides ou d'aliments solides. Il devient alors aisé de pouvoir calculer rapidement l'effet d'un changement de composition sur le pH ou l' a_w de l'aliment, sans passer par des essais coûteux en temps et en argent. Parmi les demandes faites par les autorités sanitaires figure la réduction des quantités de chlorure de sodium dans les aliments. Le logiciel thermodynamique permet de vérifier rapidement l'effet d'une telle réduction et de tester le remplacement du chlorure de sodium par du chlorure de potassium ou par tout autre sel ou mélange de sels. Il permet de déterminer le taux de remplacement optimal ce qui n'oblige qu'à ne tester qu'une ou deux solutions.

Bien que le potentiel d'oxydoréduction entre aussi en compte dans les processus de transformation et de conservation des milieux biologiques, il n'est pas possible de le prédire, toutefois, l'application la plus prometteuse du modèle thermodynamique serait de l'incorporer dans des simulateurs de procédés.

III.5- OPTIMISATION DE LA STRUCTURE D'UN RESEAU DE NEURONES

III.5.1- ESSAIS PRELIMINAIRES

Des calculs préliminaires ont permis de préciser deux points essentiels pour la construction d'un réseau de neurones :

- choix de la fonction de transfert. Pour une structure donnée, quatre fonctions de transfert ont été testées : identité, logistique, tangente hyperbolique et exponentielle. Les résultats préliminaires ont montré que la fonction logistique donnait systématiquement la somme des carrés des résidus la plus faible. C'est donc cette fonction qui ensuite a été utilisée systématiquement.

- choix du domaine de pH. Les premiers résultats ont montré, en limitant au maximum à 100 le nombre de neurones de la couche cachée, une impossibilité pour les réseaux de neurones de prédire correctement le pH, c'est-à-dire avec une erreur moyenne inférieure à 0,2 unité pH sur un domaine de pH compris entre 1 et 13. Par la suite, suivant le comportement du produit, le domaine de pH exploré a été restreint avec comme borne inférieure pH=3 ou pH=4 et comme borne supérieure pH=8 ou pH=9. Le domaine ainsi défini correspond parfaitement au domaine de pH des aliments, y compris en présence d'additifs.

III.5.2- APPLICATIONS

III.5.2.1- Cas du saumon

La démarche appliquée ici est la même pour tous les aliments étudiés. Dans le cas du saumon, le domaine de pH exploré avec les réseaux de neurones est compris entre pH=3 et pH=8.

La première étape concerne la sélection du nombre optimal du nombre de neurones de la couche cachée, c'est-à-dire la structure du réseau de neurones. Pour cela, il faut tracer l'évolution du coefficient de détermination R^2 en fonction du nombre de neurones de la couche cachée. Pour chaque structure, 100 réseaux ayant été calculés, il est possible de calculer quelques statistiques élémentaires : minimum, 1^{er} quantile, médiane, 3^{ème} quartile et maximum. La **Figure 60** montre l'évolution du coefficient de détermination R^2 en fonction du nombre de neurones. Les résultats font apparaître une oscillation de ce coefficient : les structures avec un nombre impair de neurones dans la couche cachée donnant de meilleurs résultats. Cependant, il n'existe pas de raison logique à cette oscillation, la structure optimale apparaît donc comme ayant 25 neurones dans la couche cachée.

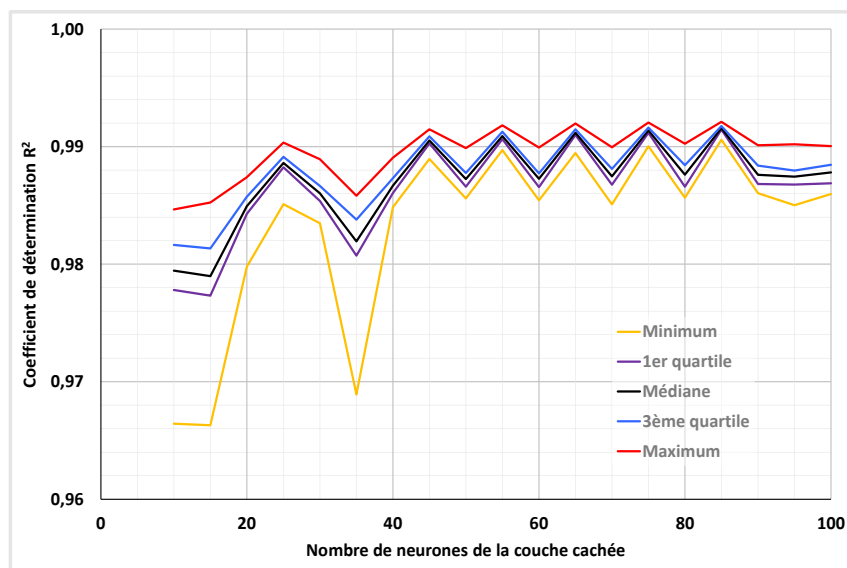


Figure 60 : Evolution du coefficient de détermination R^2 en fonction du nombre de neurones de la couche cachée – Cas du saumon

En conséquence, nous avons choisi 1/ de diminuer le pas entre chaque structure à 2 neurones et 2/ de commencer la recherche à partir de 2 neurones. La **Figure 61** montre l'évolution du coefficient de détermination R^2 en fonction du nombre de neurones. Les oscillations entre 2 et 50 neurones sont moindres avec un seul « accident » pour les structures à 32 neurones.

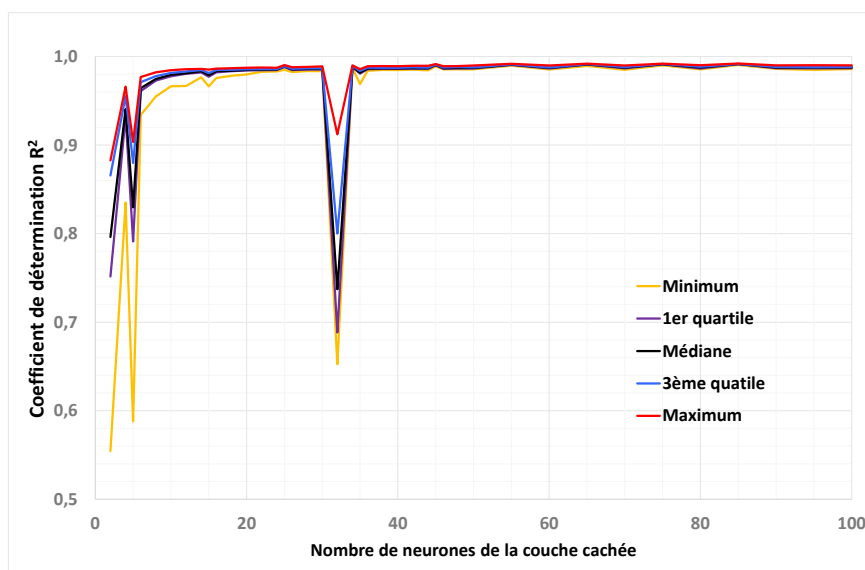


Figure 61 : Evolution du coefficient de détermination R^2 en fonction du nombre de neurones de la couche cachée – Cas du saumon

Entre les réseaux optimaux de chaque structure, il n'y a pas de variation importante entre 10 neurones et 100 neurones en termes de coefficient de détermination, alors que le nombre de paramètres ajustables (poids et biais) du réseau passe de 133 à 1303. Il est donc

nécessaire de vérifier que la variation du coefficient de détermination reste significative lorsque le nombre de neurones de la couche cachée augmente. Cependant, comme le coefficient de détermination augmente avec le nombre de paramètres ajustables, la comparaison doit se faire sur le coefficient de détermination ajusté, c'est-à-dire corrigé de l'effet du nombre de points et du nombre de paramètres. La **Figure 62** montre le coefficient de détermination ajusté pour les réseaux ayant les meilleures performances.

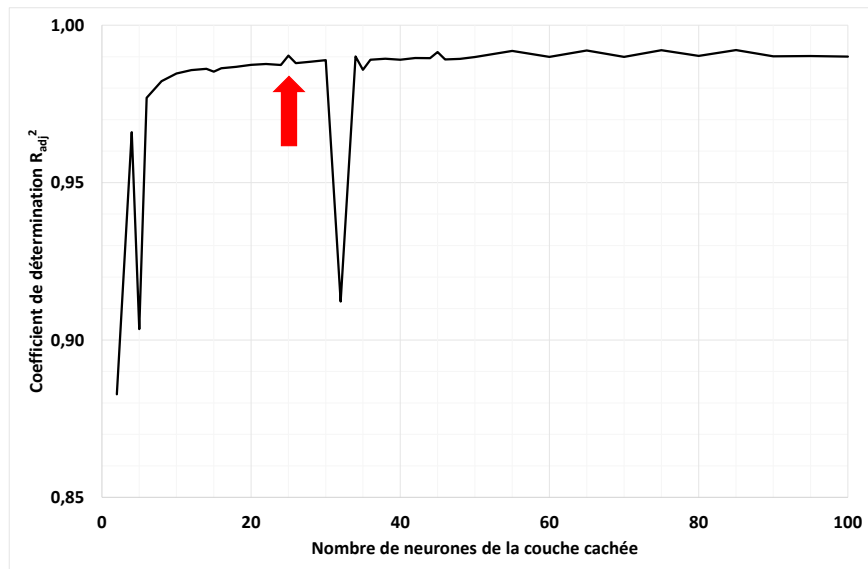


Figure 62 : Evolution du coefficient de détermination ajusté R_{adj}^2 en fonction du nombre de neurones de la couche cachée – Cas du saumon

Enfin, pour choisir le nombre optimal de neurones de la couche cachée, nous avons utilisé deux critères :

- lors du passage de n neurones à $n+1$ ou $n+2^5$ neurones, le coefficient de détermination ajusté de la structure à $n+1$ ou $n+2$ neurones doit être supérieur au coefficient de détermination ajusté de la structure à n neurones
- la variation du coefficient de détermination ajusté lors du passage de n neurones à $n+1$ ou $n+2$ neurones doit être significative en appliquant le test de Steiger.

L'application de ces deux critères donne un nombre optimal de neurones de la couche cachée égal à 25.

A partir de ces courbes, la structure optimale correspond à un réseau ayant 25 neurones dans la couche cachée. Les résultats sur la base d'apprentissage montrent une grande diversité

⁵ Entre deux structures qui se suivent, le nombre de neurones de la couche cachée varie soit de 2 unités soit d'une unité puisque nous avons conservé les structures à 5, 15, ..., 95 neurones.

de la qualité des prévisions. Ainsi, la **Figure 63** compare les pH calculés par le réseau R 9-25-3 ayant les meilleures performances globales (désigné par la suite par R 9-25-3^{*}) et ceux calculés par le réseau R 9-25-3 ayant les moins bonnes performances globales (désigné par la suite par R 9-25-3[#]). Des différences de prédiction peuvent être observées :

- pour le pH. Les prédictions présentent une faible ondulation qui correspond aux évolutions du pH lors d'une courbe de titration. Quelle que soit la structure testée, les réseaux ne peuvent pas reproduire de façon parfaite les courbes de titration. Ceci explique aussi le fait que le domaine de pH testé soit restreint. Toutefois, les performances entre les deux réseaux montrent que le réseau R 9-25-3[#] présente une ondulation plus accentuée ainsi qu'une dispersion plus forte des prévisions autour de la première bissectrice.
- pour l'activité de l'eau. Les deux réseaux R 9-25-3^{*} et R 9-25-3[#] prédisent l'activité de l'eau essentiellement dans le domaine 0,8 – 1,0 avec une erreur moyenne moindre pour le réseau R 9-25-3^{*}. En dessous d'une a_w de 0,8, les prévisions ne sont plus satisfaisantes avec des erreurs très importantes supérieures à 0,1 unité d' a_w .
- pour la force ionique, là aussi les différences de performances entre les deux réseaux sont perceptibles : jusqu'à une force ionique de 2, la dispersion des prévisions est plus importante pour le réseau R 9-40-3[#]. Au-delà d'une force ionique de 2, les deux réseaux ont des difficultés à prévoir correctement les forces ioniques importantes.

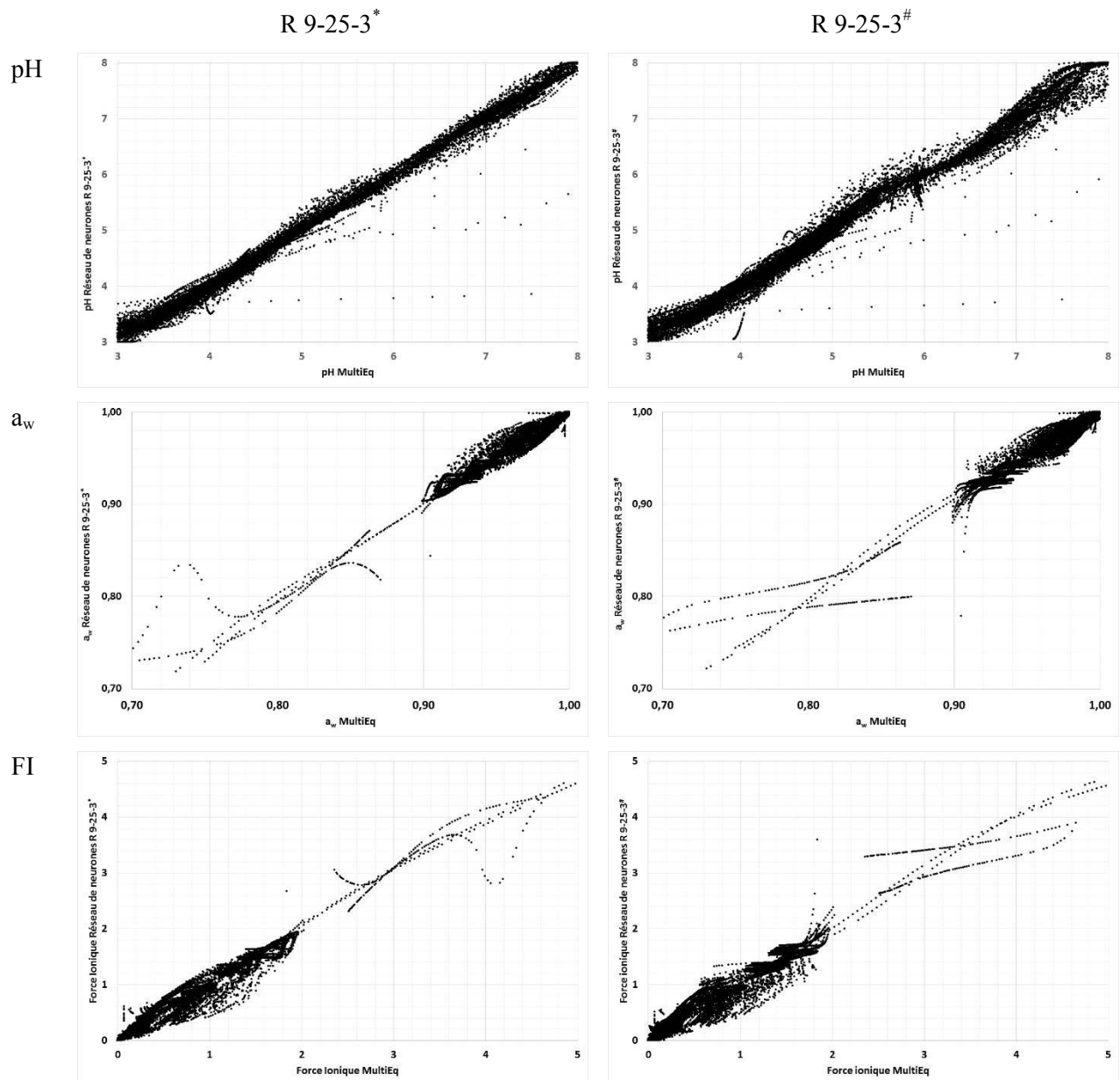


Figure 63 : Comparaison des prédictions – sur la base d’apprentissage – du réseau R 9-25-3* avec celles du R-25-3# - Cas du saumon

Les **Figure 64**, **Figure 65** et **Figure 66** comparent respectivement les valeurs de pH, d' a_w et de force ionique calculées par MultiEq et par le réseau R 9-25-3* sur les données de la base de validation. Les prévisions sont satisfaisantes pour chacune des trois variables prédites. Nous n’observons pas d’oscillation sur les prévisions du pH, par contre les prévisions sur l’activité de l’eau sont moins bonnes. Les écarts entre les valeurs calculées par MultiEq et les valeurs prédites (résidus) par le réseau de neurones sont les suivantes :

- pH : 90% des résidus sont compris entre $\pm 0,14$, 95% entre $\pm 0,19$ et 99% entre $\pm 0,30$

- a_w : 90% des résidus sont compris entre $\pm 0,007$, 95% entre $\pm 0,011$ et 99% entre $\pm 0,018$

- force ionique : 90% des résidus sont compris entre $\pm 0,16$, 95% entre $\pm 0,22$ et 99% entre $\pm 0,40$

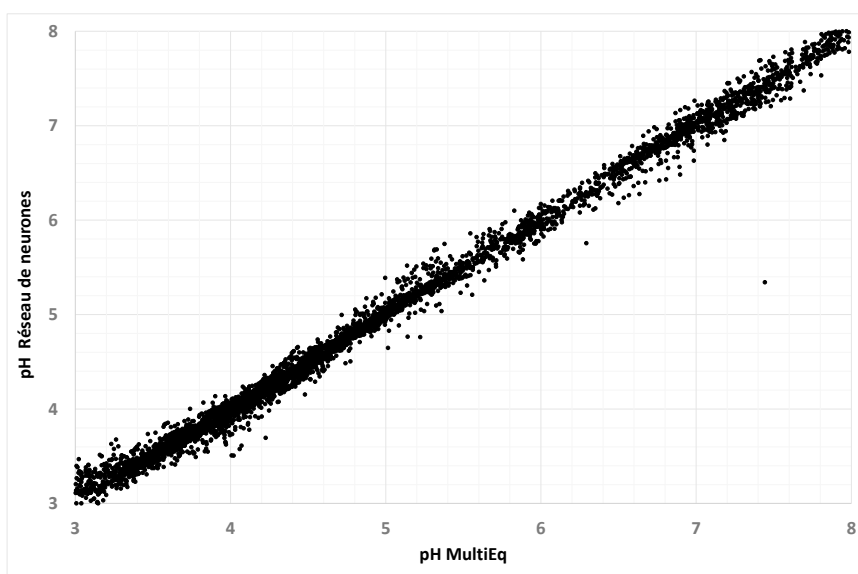


Figure 64 : Comparaison entre pH calculé par le modèle Multieq et pH prédit par le réseau R 9-25-3* sur les données de la base de validation – Cas du saumon

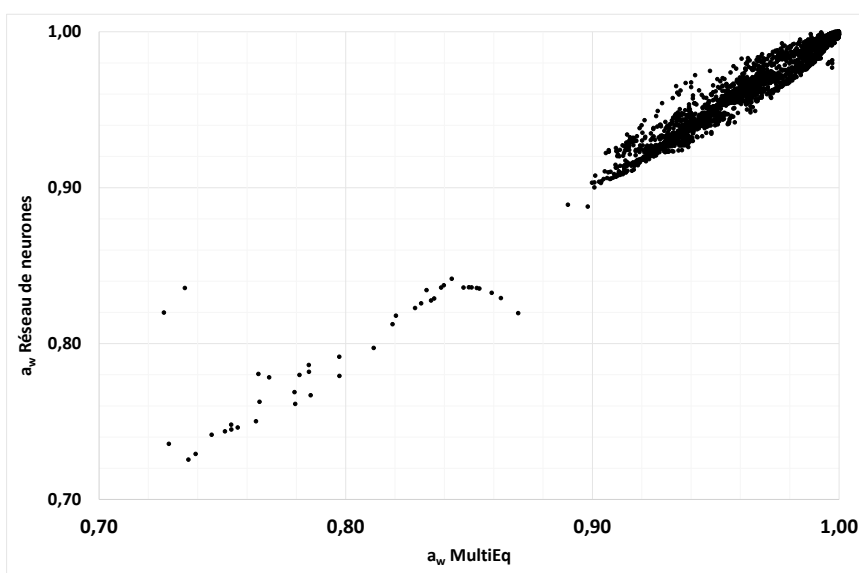


Figure 65 : Comparaison entre a_w calculée par le modèle Multieq et a_w prédite par le réseau R 9-25-3* sur les données de la base de validation – Cas du saumon

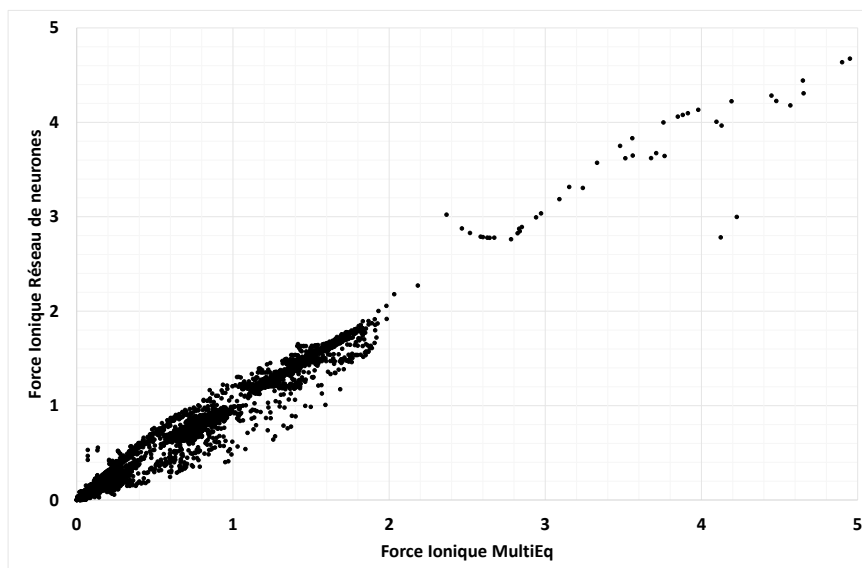


Figure 66 : Comparaison entre la force ionique calculée par le modèle Multieq et la force ionique prédite par le réseau R 9-25-3* sur les données de la base de validation – Cas du saumon

Le **Tableau 22** compare quelques indicateurs statistiques sur les résidus (base de validation) dans le cas du réseau R 9-25-3* et du réseau R 9-25-3[#] : pour les trois variables de sortie, les performances sont légèrement dégradées.

Tableau 22 : Comparaison sur les données de la base de validation du réseau R 9-25-3* et du réseau R 9-25-3[#] – Cas du saumon

	R 9-25-3*			R 9-25-3 [#]		
	pH	a _w	FI	pH	a _w	FI
Minimum	-0,445	-0,1008	-0,653	-0,432	-0,0750	-1,202
1 ^{er} quartile	-0,046	-0,0009	-0,034	-0,066	-0,0018	-0,038
Médiane	-0,002	0,0001	-0,000	-0,002	0,0002	0,002
3 ^{ème} quartile	0,040	0,0017	0,025	0,060	0,0021	0,044
Maximum	2,102	0,0505	1,343	1,978	0,0872	0,894

Le tableau de l'Annexe VII donne les poids et les biais des neurones de la couche cachée et ceux de la couche de sortie du réseau R 9-25-3*.

III.5.2.2- Cas du poulet

Dans le cas du poulet, le domaine de pH exploré avec les réseaux de neurones est compris entre pH=3 et pH=8.

Pour choisir le nombre optimal de neurones de la couche cachée, nous procédons de manière similaire au cas du saumon. L'évolution du coefficient de détermination est représentée dans la **Figure 67**. Les réseaux ayant les moins bonnes performances (courbe orange) présentent des variations fortes ce qui correspond à une absence de convergence satisfaisante. Par contre, pour les réseaux ayant les meilleures performances (courbe rouge) ou au moins se situant dans le quartile supérieur (entre la courbe bleue et la courbe rouge), les performances atteignent très rapidement un palier avec un coefficient de détermination compris entre 0,987 et 0,993.

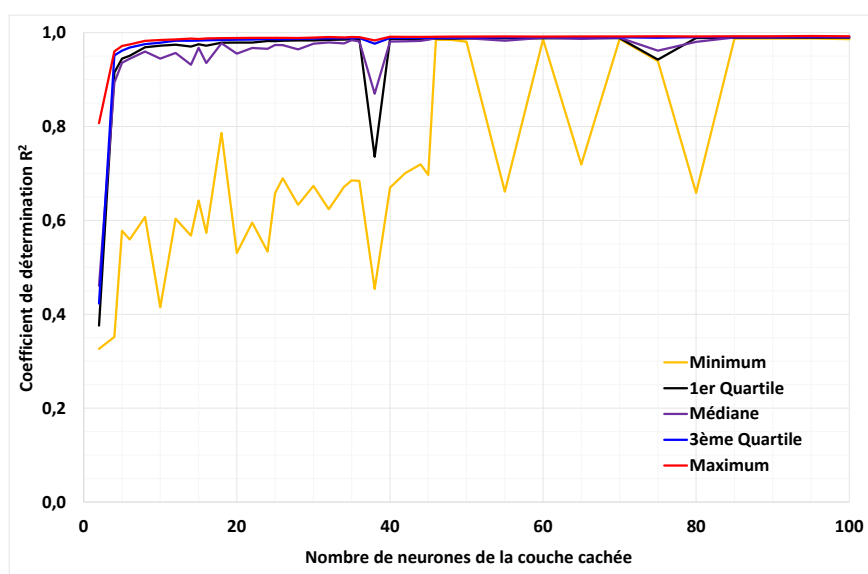


Figure 67 : Evolution du coefficient de détermination R^2 en fonction du nombre de neurones de la couche cachée – Cas du poulet

En se focalisant sur les coefficients de détermination ajustés (**Figure 68**) et en appliquant les règles énoncées pour le saumon, le réseau ayant les performances optimales pour le poulet contient 26 neurones dans la couche cachée.

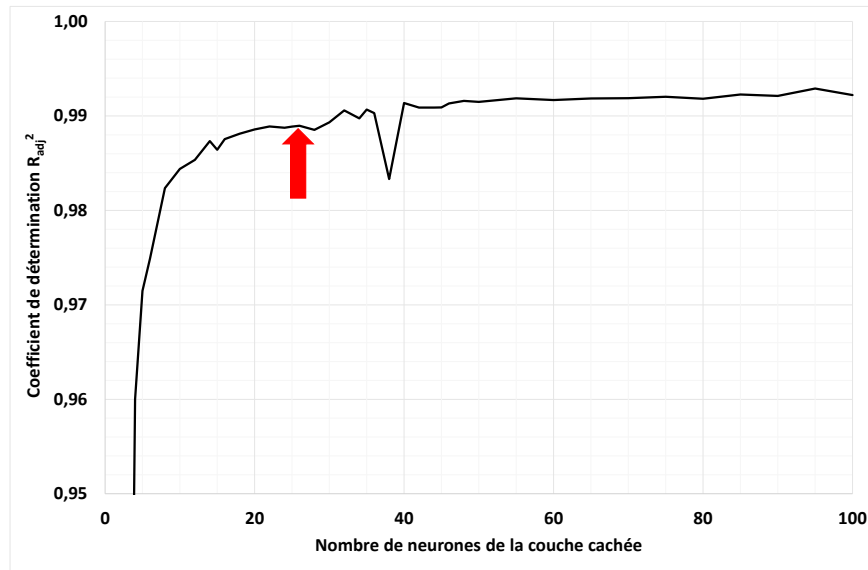


Figure 68 : Evolution du coefficient de détermination ajusté R_{adj}^2 en fonction du nombre de neurones de la couche cachée – Cas du poulet

Les résultats sur la base d'apprentissage montrent une grande diversité de la qualité des prévisions. Ainsi, la

Figure 69 compare les pH calculés par le réseau R 9-26-3^{*6} et ceux calculés par le réseau R 9-26-3[#]. Des différences de prédiction peuvent être observées :

- pour le pH. Les prédictions présentent à nouveau une sorte d'ondulation comme dans le cas du saumon. Toutefois, les performances entre les deux réseaux montrent que le réseau R 9-26-3[#] présente d'une part une ondulation plus accentuée et d'autre part une dispersion légèrement plus forte.
- pour l'activité de l'eau. Le réseau R 9-26-3[#] présente une dispersion des prévisions plus accentuée que le réseau R 9-26-3^{*} essentiellement dans le domaine d'activité de l'eau compris entre 0,9 et 1,0.
- pour la force ionique. Les différences de performances entre les deux réseaux sont immédiatement perceptibles. Le réseau R 9-26-3[#] n'a pas pu apprendre à prévoir la force ionique alors que le réseau R 9-26-3^{*} prévoit la force ionique correctement y compris pour des fortes valeurs.

⁶ Comme dans le cas du SAUMON, le réseau présentant les meilleures performances sur la base d'apprentissage sera désigné en rajoutant en exposant le symbole *, et celui ayant les moins bonnes performances en rajoutant en exposant le symbole #.

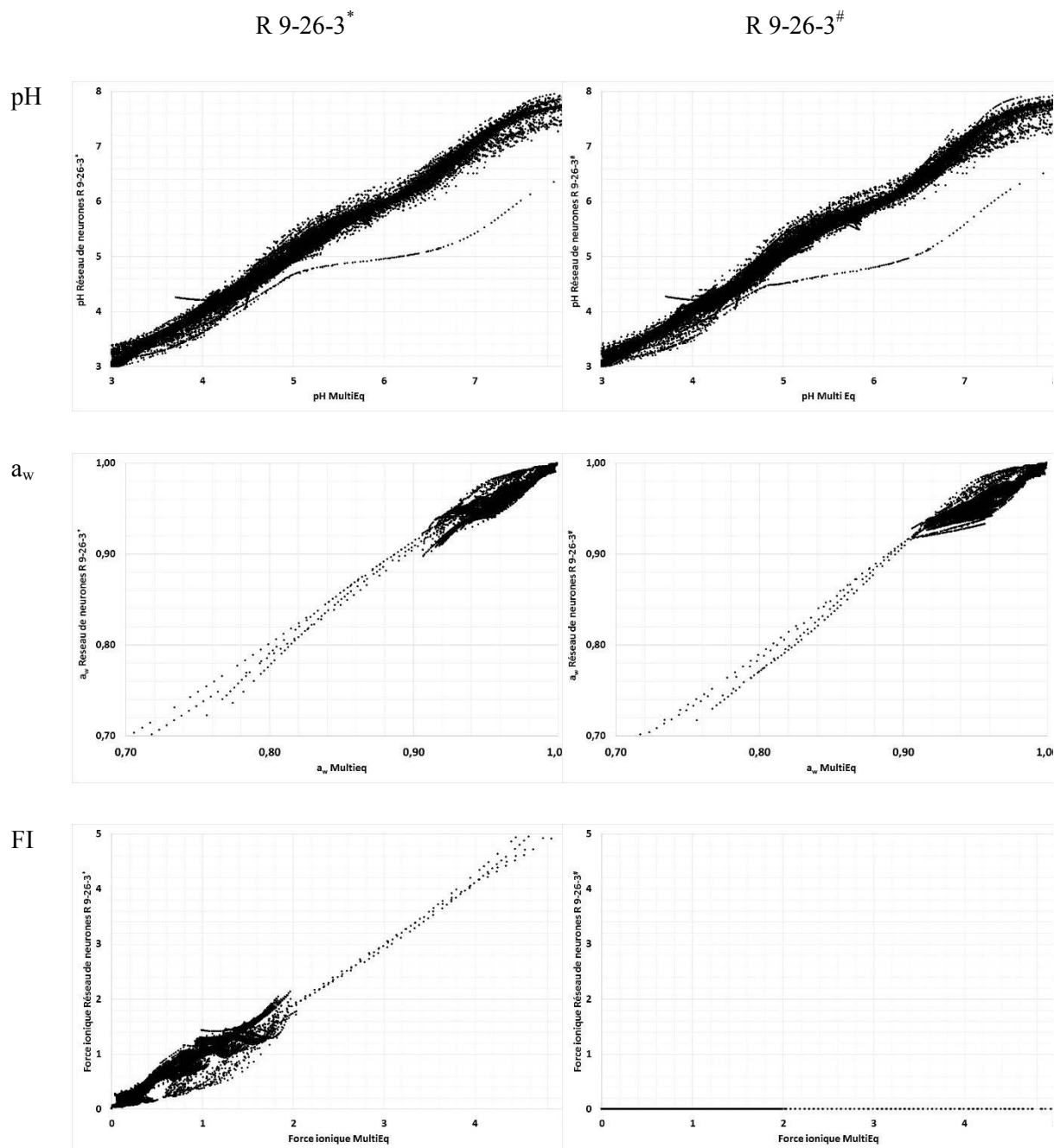


Figure 69 : Comparaison des prédictions – sur la base d’apprentissage – du réseau $R\ 9-40-3^*$ avec celles du $R\ 9-40-3^\#$ – Cas du poulet

Les **Figure 70**, **Figure 71** et **Figure 72** comparent respectivement les valeurs de pH, d’ a_w et de force ionique calculées par MultiEq et par le réseau $R\ 9-26-3^*$ sur les données de la base de validation. Les prédictions par le réseau $R\ 9-26-3^*$ sont satisfaisantes pour chacune

des trois variables prédites. Les écarts entre les valeurs calculées par Multieq et les valeurs prédites (résidus) par le réseau de neurones sont parfaitement acceptables :

- pH : 90% des résidus sont compris entre $\pm 0,14$ unité pH, 95% entre $\pm 0,21$ unité pH et 99% entre $\pm 0,35$ unité pH
- a_w : 90% des résidus sont compris entre $\pm 0,005$, 95% entre $\pm 0,01$ et 99% entre $\pm 0,02$
- force ionique : 90% des résidus sont compris entre $\pm 0,11$, 95% entre $\pm 0,19$ et 99% entre $\pm 0,35$

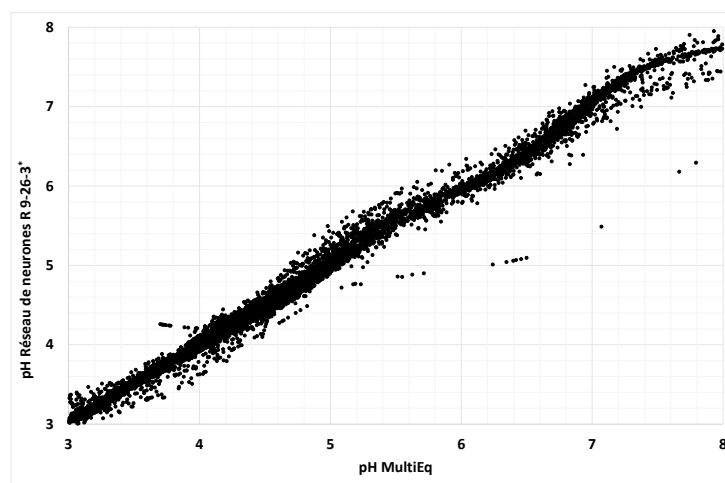


Figure 70 : Comparaison entre pH calculé par le modèle Multieq et le pH prédit par le réseau de neurones R 9-26-3* sur les données de la base de validation – Cas du poulet

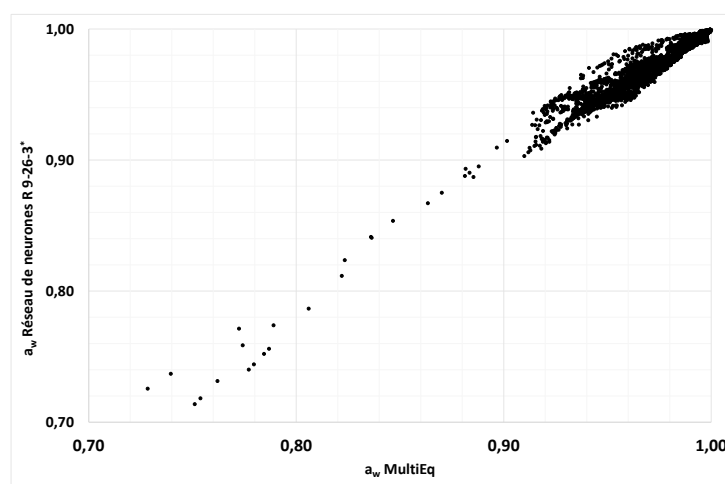


Figure 71 : Comparaison entre a_w calculée par le modèle Multieq et a_w prédite par le réseau de neurones R 9-26-3* sur les données de la base de validation – Cas du poulet

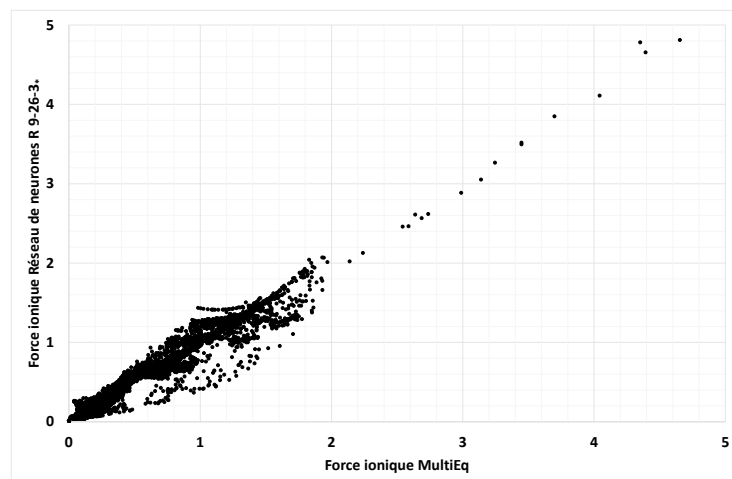


Figure 72 : Comparaison entre la force ionique calculée par le modèle Multieq et la force ionique prédite par le réseau R 9-40-3* sur les données de la base de validation – Cas du poulet

Le **Tableau 23** compare quelques indicateurs statistiques sur les résidus (base de validation) dans le cas du réseau R 9-26-3* et le réseau R 9-26-3# : en ce qui concerne le pH et l'activité de l'eau, les performances sont légèrement dégradées alors que les performances pour la force ionique sont très fortement dégradées.

Tableau 23 : Comparaison sur les données de la base de validation des réseaux de neurones R 9-26-3* et R 9-26-3# – Cas du poulet

	R 9-26-3*			R 9-26-3#		
	pH	a _w	FI	pH	a _w	FI
Minimum	-0,549	-0,0663	-0,756	-0,5601	-0,1022	0,000
1 ^{er} quartile	-0,043	-0,0006	-0,031	-0,047	-0,0012	0,107
Médiane	0,001	0,0001	0,001	0,002	-0,0001	0,386
3 ^{ème} quartile	0,039	0,0014	0,024	0,045	0,0012	0,544
Maximum	1,583	0,0387	1,202	1,493	0,0395	10,059

Le tableau de l'Annexe VIII donne les poids et les biais des neurones de la couche cachée et ceux de la couche de sortie du réseau R 9-26-3*.

III.5.2.3- Cas de du cabillaud et de l'emmental

Des résultats similaires à ceux observés ci-dessus sont retrouvés dans le cas du cabillaud et de l'emmental. En appliquant les mêmes critères que précédemment, la structure optimale apparaît donc comme ayant 35 neurones dans la couche cachée pour le cabillaud et 22 neurones pour l'emmental. La **Figure 73** montre l'évolution du coefficient de détermination

R^2 en fonction du nombre de neurones dans le cas du cabillaud et la **Figure 74** dans le cas de l'emmental.

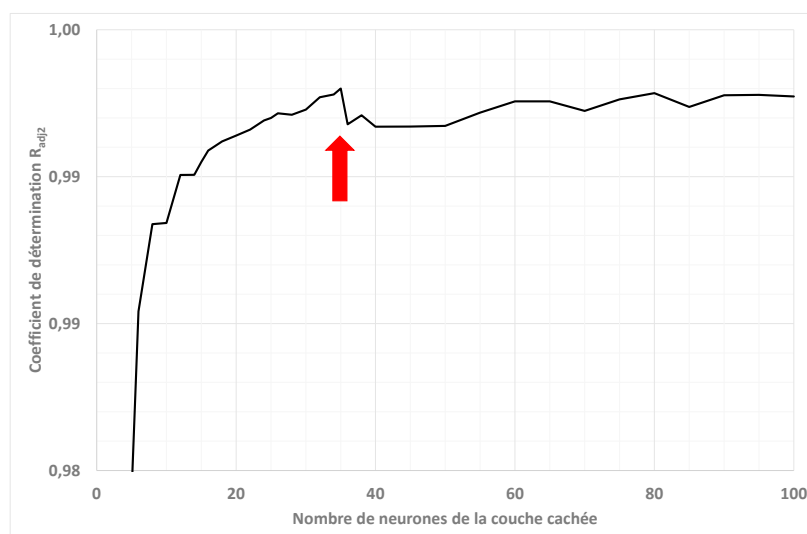


Figure 73 : Evolution du coefficient de détermination ajusté R_{adj}^2 en fonction du nombre de neurones de la couche cachée – Cas du cabillaud

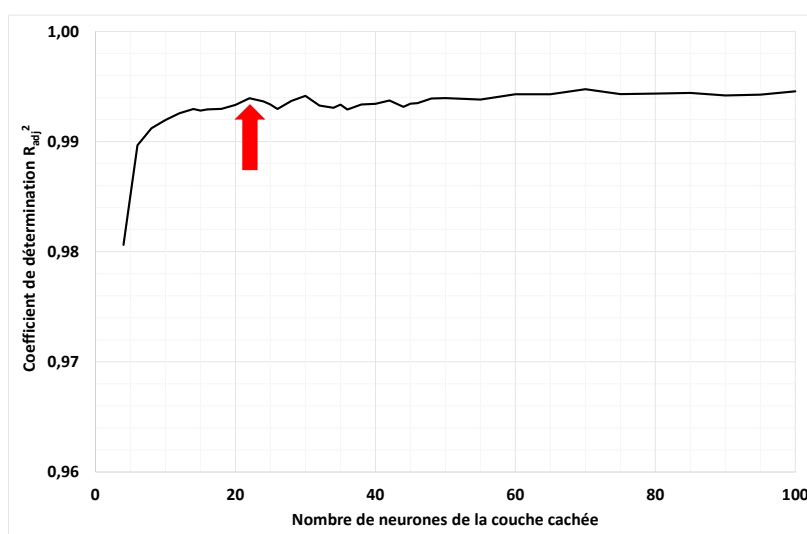


Figure 74 : Evolution du coefficient de détermination ajusté R_{adj}^2 en fonction du nombre de neurones de la couche cachée – Cas de l'emmental

Les **Figure 75**, **Figure 76** et **Figure 77** comparent respectivement les valeurs de pH, d' a_w et de force ionique calculées par MultiEq et par le réseau R 9-25-3* sur les données de la base de validation du cabillaud. Les **Figure 78**, **Figure 79** et **Figure 80** comparent respectivement les valeurs de pH, d' a_w et de force ionique calculées par MultiEq et par le réseau R 9-35-3* sur les données de la base de validation de l'emmental. Pour les deux produits, les prévisions sont satisfaisantes pour chacune des trois variables prédites.

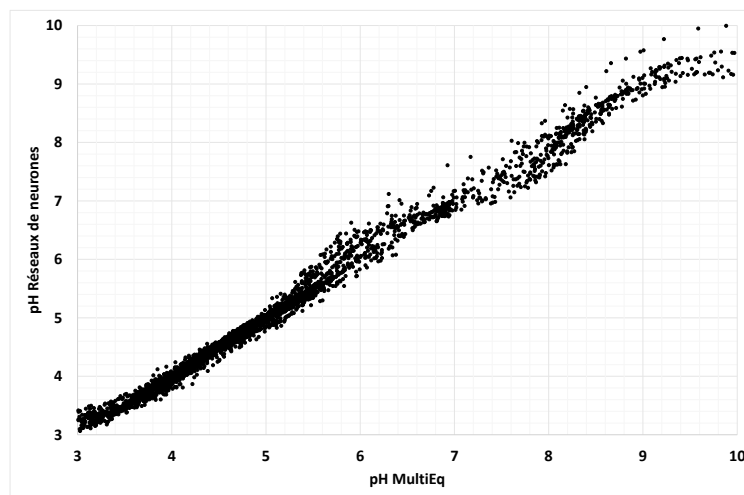


Figure 75 : Comparaison entre pH calculé par le modèle Multieq et pH prédit par le réseau R 9-35-3* sur les données de la base de validation – Cas du cabillaud

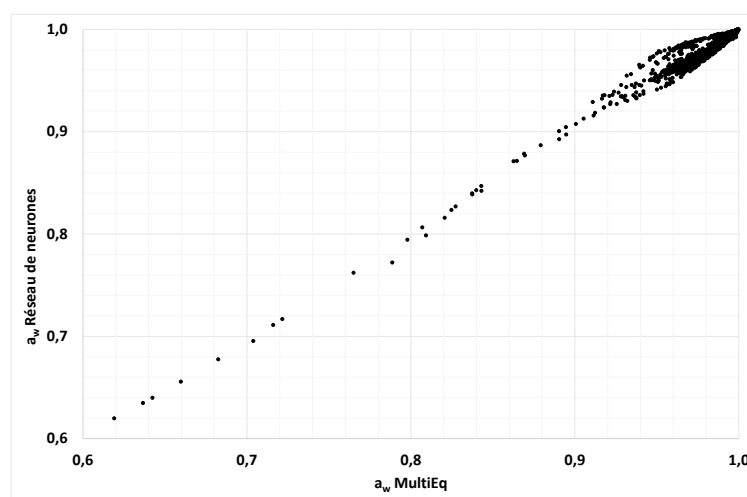


Figure 76 : Comparaison entre a_w calculée par le modèle Multieq et a_w prédite par le réseau R 9-35-3* sur les données de la base de validation – Cas du cabillaud

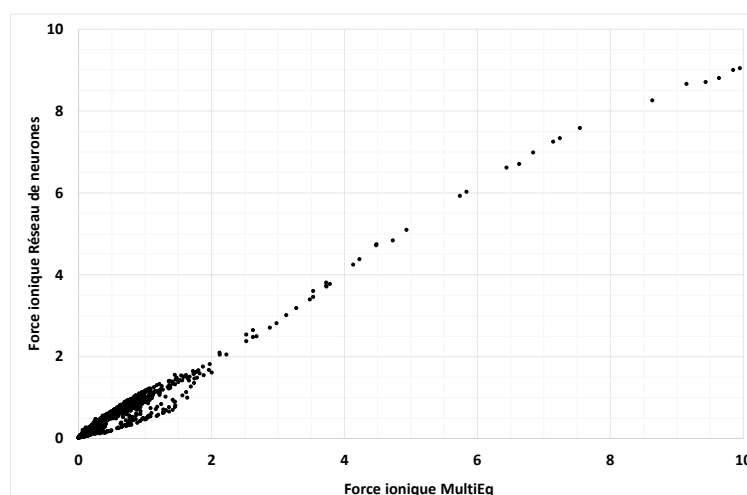


Figure 77 : Comparaison entre force ionique calculée par le modèle Multieq et force ionique prédite par le réseau R 9-35-3* sur les données de la base de validation – Cas du cabillaud

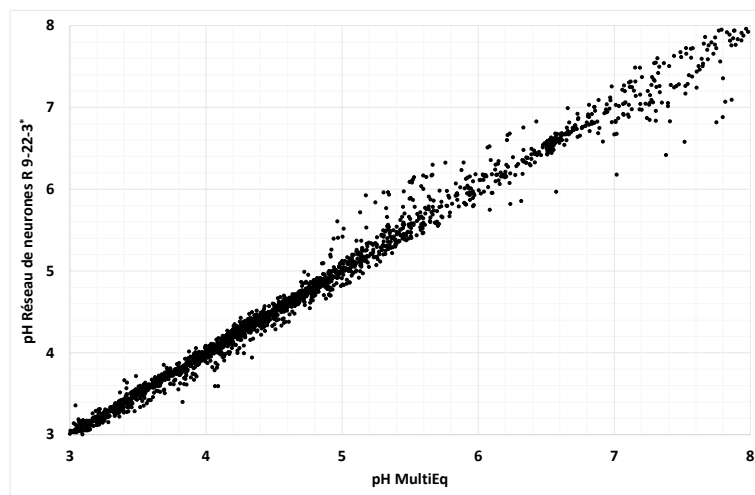


Figure 78 : Comparaison entre pH calculé par le modèle Multieq et pH prédit par le réseau R 9-35-3* sur les données de la base de validation – Cas de l'emmental

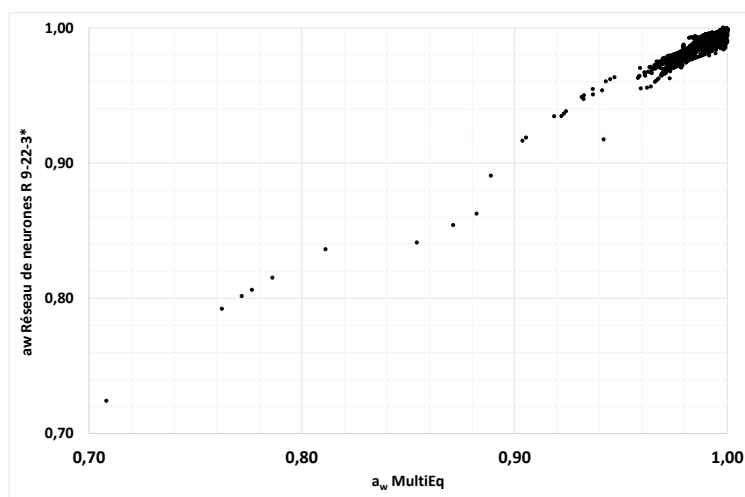


Figure 79 : Comparaison entre a_w calculée par le modèle Multieq et a_w prédite par le réseau R 9-35-3* sur les données de la base de validation – Cas de l'emmental

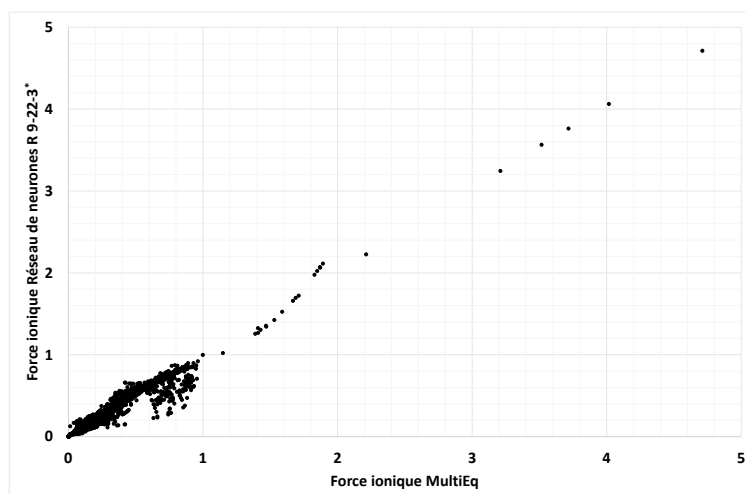


Figure 80 : Comparaison entre force ionique calculée par le modèle Multieq et force ionique prédite par le réseau R 9-35-3* sur les données de la base de validation – Cas de l'emmental

Le **Tableau 24** donne quelques indicateurs statistiques sur les résidus (base de validation) dans le cas du réseau R 9-26-3* pour le cabillaud et le réseau R 9-22-3* pour l'emmental.

Tableau 24 : Indicateurs sur les données de la base de validation des réseaux de neurones R 9-35-3* et R 9-22-3* – Cas du cabillaud et de l'emmental

	Cabillaud R 9-35-3*			Emmental R 9-22-3*		
	pH	a _w	FI	pH	a _w	FI
Minimum	-0,813	-0,0552	-0,263	-0,748	-0,0298	-0,239
1 ^{er} quartile	-0,041	-0,0005	-0,037	-0,045	-0,0009	-0,031
Médiane	0,000	0,0001	-0,001	-0,003	0,0008	0,004
3 ^{ème} quartile	0,048	0,0015	0,020	0,038	0,0025	0,017
Maximum	0,799	0,0166	0,904	1,552	0,0341	0,499

Le tableau de l'Annexe IX donne les poids et les biais des neurones de la couche cachée et ceux de la couche de sortie du réseau R 9-35-3* (cas du cabillaud).

Le tableau de l'Annexe X donne les poids et les biais des neurones de la couche cachée et ceux de la couche de sortie du réseau R 9-22-3* (cas de l'emmental).

III.5.3 CONCLUSION PARTIELLE

Le réseau de neurones multicouche est la méthode utilisée pour intégrer le modèle ULPDHS dans des simulateurs de procédés alimentaires. Les résultats obtenus sont satisfaisants, nous avons obtenu des structures différentes selon l'aliment considéré, ces structures correspondent aux structures présentant les erreurs de prédiction les plus faibles. Ce travail peut être étendu en intégrant de nouveaux composés (sels d'acide, sels ou acides organiques) dans la couche de neurones d'entrée. Ceci nécessiterait d'une part d'augmenter la taille des différentes bases et d'autre part de tester un nombre plus important de réseaux pour chaque structure. Les temps de calcul nécessaire seraient nettement augmentés. Cependant, les réseaux de neurones ont des difficultés à représenter les courbes de titration. Par conséquent, nous avons testé le cas où les entrées du réseau 1/ ne comportent pas HCl et NaOH et 2/ comportent plusieurs sels, acides ou sels d'acides organiques (NaCl, KCl, NaNO₂, NaNO₃, KNO₂, KNO₃ ; les acides lactique, acétique, citrique et ascorbique ; acétate, lactate, sorbate et ascorbate de sodium et potassium). Les résultats obtenus sont prometteurs avec des écarts entre les prédictions des réseaux de neurones et du modèle thermodynamique très

faibles. Les Figure 81 et Figure 82 montrent les résultats obtenus pour la viande de porc avec un réseau avec 19 neurones en entrée, 19 neurones dans la couche cachée et 3 neurones dans la couche de sortie.

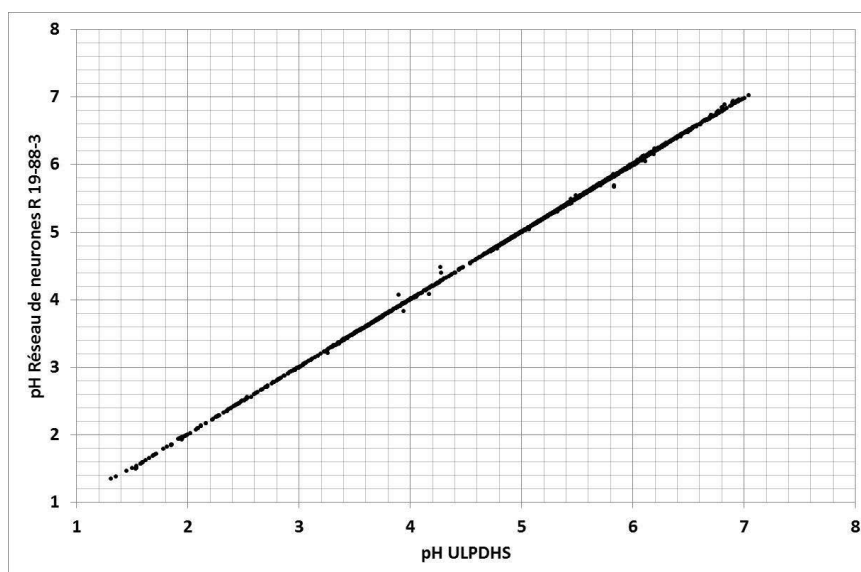


Figure 81 : Comparaison entre pH calculé par le modèle Multieq et pH prédit par le réseau R 19-19-3 sur les données de la base de validation – Cas du porc

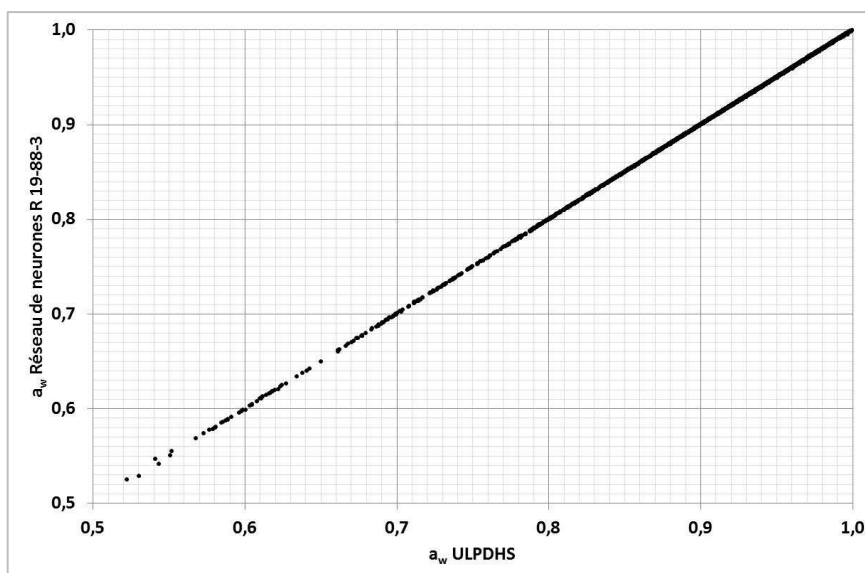


Figure 82 : Comparaison entre a_w calculée par le modèle Multieq et a_w prédite par le réseau R 9-19-3 sur les données de la base de validation – Cas du porc

Conclusion

Ce travail avait pour but de développer une approche, basée sur la thermodynamique, permettant de prévoir les propriétés physico-chimiques (pH et activité de l'eau) d'aliments à partir de leur composition, et si possible au cours de la transformation et de la conservation. En effet, dans la littérature, il existe très peu ou pas d'outils permettant de prédire ces propriétés physico-chimiques. Or, la connaissance de ces propriétés est indispensable lors des études concernant les transferts de chaleur et de matière (eau, sels, acides organiques, ...) qui se passent lors d'une transformation, ainsi que lors de l'évolution des qualités, notamment microbiologiques et organoleptiques.

Le développement de cette approche s'est fait en s'appuyant sur des outils issus de travaux menés depuis le début des années 1900, puis étendus dans les années 2000. Ainsi, la prise en main de ces outils est passée par l'appropriation de nombreuses notions fondamentales de la thermodynamique comme par exemple le potentiel chimique qui sert de base pour le calcul des propriétés physico-chimiques directement visées (pH et a_w) ou visées à terme (E_h). L'outil de thermodynamique utilisé correspond à la combinaison de trois modèles :

- un modèle UNIFAC basé sur la contribution de groupes développé par Larsen en 1987
- un modèle de Debye-Hückel étendu par Pitzer
- un modèle d'hydratation des sels et des macromolécules

Ces modèles, développés initialement pour l'industrie chimique ou pétro-chimique, sont performants pour des milieux liquides multiconstituants. L'utilisation de ces modèles pour des milieux gélifiés ou solides date de la fin des années 2000 et nécessite la création d'une molécule fictive dont le comportement (en terme d'évolution du pH et de l'activité de l'eau) est similaire à celle du produit étudié et dont la composition reflète la composition (en termes de groupes fonctionnels) du produit étudié.

Le choix des produits étudiés (produits carnés et produits laitiers) réside dans la volonté de travailler sur des produits consommés à l'échelle de la planète. Pour les produits carnés, trois catégories ont été étudiées : viande de mammifères (porc/bœuf), viande d'oiseau (poulet) et chair de poissons (saumon et cabillaud). En ce qui concerne les produits laitiers, deux catégories ont été examinées : fromage frais de vache ainsi que trois fromages affinés (Emmental, Comté, Gouda). Il est évident qu'il existe des différences notables à l'intérieur de chaque grande catégorie, cependant le but de ce travail n'était pas de représenter cette

différence, mais de montrer qu'une stratégie unique pouvait être utilisée pour ces produits très différents.

La stratégie qui a été suivie pour la prévision des propriétés physico-chimiques est relativement simple :

- création d'une base de courbes expérimentales de sorption et de titration pour les différents aliments choisis. Il s'agit de courbes pour lesquelles chaque produit était étudié soit seul, soit avec un ou deux additifs couramment utilisés en industrie alimentaire comme les acides organiques (acétique, citrique, ascorbique, lactique), des sels (NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2) ou des sels d'acides organiques (acétate de sodium ou de potassium, sorbate de sodium ou de potassium) en proportions variables. Cette base a été divisée en deux ensembles :
 - . une faible partie (une seule cinétique de titration) de ces données a servi au développement de molécules fictives
 - . la majeure partie a permis la validation des molécules fictives dans le modèle thermodynamique
- développement de molécules fictives à partir de la composition moyenne en acides aminés, sucres et si nécessaire, acides gras du produit. A partir de cette composition moyenne (en fraction massique) et de la décomposition en groupes fonctionnels de chaque élément, les proportions relatives de chaque groupe fonctionnel ont pu être déterminées. La cinétique de titration du produit brut permet de déterminer une masse molaire équivalente ainsi qu'un nombre possible de pKa. L'ensemble de ces deux informations permet de créer une molécule fictive dont le comportement est similaire au produit étudié en présence ou non d'additifs.
- validation de la molécule fictive sur des situations diverses : ajout d'un additif (un sel, un sucre, un acide organique ou un sel d'acide organique), ajout de deux additifs parmi les précédents ou déshydratation du produit.
- développement d'un réseau de neurones dont les sorties sont identiques aux sorties du logiciel thermodynamique Multieq mais dont les temps de calcul sont beaucoup faibles, donc autorisant une incorporation dans un simulateur de procédés.

Les différents résultats présentés montrent qu'il est possible de pouvoir prédire l'évolution du pH, de l' a_w et de la force ionique des aliments étudiés. Ces résultats permettent de répondre rapidement à des questions du type : si l'ingrédient X est remplacé en partie ou en totalité par l'ingrédient Y comment évolue le pH et l' a_w ? Il devient alors aisé de pouvoir calculer rapidement l'effet d'un changement de composition sur le pH ou l' a_w de l'aliment, sans passer par des essais coûteux en temps et en argent. Une des applications possibles et d'utilité immédiate concerne la demande faite par les autorités sanitaires sur la réduction des quantités de chlorure de sodium dans les aliments. Le logiciel thermodynamique permet donc de vérifier rapidement l'effet d'une telle réduction et de tester le remplacement du chlorure de sodium par du chlorure de potassium ou par tout autre sel ou mélange de sels. Il peut permettre de déterminer le taux de remplacement optimal et donc de limiter le nombre de d'essais à un nombre réduit de solutions.

L'application la plus prometteuse du modèle thermodynamique réside dans son incorporation potentielle dans des simulateurs de procédés. La description de l'évolution d'un aliment au cours d'un traitement utilise une approche combinée de modèles de transfert de chaleur et de matière. Le modèle thermodynamique transformerait ainsi les profils de teneur en eau, en sels ou en acides en profils de pH et d' a_w . Une telle intégration autoriserait l'accès à des informations difficilement mesurables (l' a_w à la surface du produit par exemple) et permettrait de prévoir l'évolution des différentes qualités du produit : qualités sanitaires, qualités organoleptiques ou qualités mécaniques. Cette intégration est facilitée par le développement de réseaux de neurones mimétiques du modèle thermodynamique réalisé dans ce travail.

La première amélioration naturelle du modèle thermodynamique consisterait à intégrer de nouveaux aliments, notamment des produits à base de céréales. La méthodologie développée dans ce travail est parfaitement adaptée. Une deuxième amélioration consisterait à s'intéresser à l'évolution des propriétés physico-chimiques des aliments au cours d'un ou plusieurs procédés. Les essais préliminaires de la viande ou la comparaison entre fromage frais et fromages affinés montrent qu'une seule molécule fictive n'est pas suffisante pour représenter le parcours du produit lors de son élaboration. Pour arriver à mieux prévoir les propriétés physico-chimiques, il serait indispensable de mieux décrire l'évolution biochimique des aliments.

Cependant, le modèle thermodynamique est pénalisé actuellement par la non prise en compte des molécules soufrées : ceci est une limitation due à l'emploi du modèle UNIFAC. De même, il est limité par la connaissance ou plutôt l'absence de connaissances sur les pKa de molécules présentes dans des milieux biologiques ou dans des produits alimentaires. Enfin, une propriété physico-chimique importante n'est pas prévisible en l'état actuel du modèle : le potentiel d'oxydo-réduction. Or, ce potentiel d'oxydo-réduction joue un rôle important dans les sciences du vivant : de nombreuses réactions enzymatiques sont des réactions d'oxydo-réduction. La capacité d'un organisme à résister aux réactions d'oxydo-réduction dépend de E_h . Par ailleurs, E_h est impliqué dans de nombreuses réactions d'oxydo-réduction de produits alimentaires comme les défauts de couleur et la croissance de microorganismes. Un meilleur pilotage de la flore technologique passe par la mesure et le contrôle du potentiel d'oxydo-réduction avec conséquence une limitation de la flore d'altération et des défauts sensoriels. Ceci est notamment vrai pour la viande et les produits carnés, où la maîtrise du potentiel d'oxydo-réduction doit se traduire par diminution des accidents de production et de conservation.

Inclure le potentiel d'oxydo-réduction dans le logiciel thermodynamique reviendrait à utiliser les outils de la mécanique quantique. En effet, comme cela a été dit dans le chapitre Bibliographie, la connaissance de E_h passe par la connaissance des propriétés de formation des corps purs. Si actuellement, les premiers essais réalisés sur des mélanges binaires permettent de prédire le potentiel d'oxydo-réduction à environ 10 mV près, il est évident que le passage de milieux binaires à des produits complexes comme la viande nécessitera de nombreuses étapes intermédiaires. Cependant, maîtriser les outils de la mécanique quantique donnera accès à la connaissance *a priori* des diagrammes de Pourbaix, c'est-à-dire à la connaissance de la répartition des espèces issues d'une même molécule, y compris les radicaux libres. Les applications alors du modèle thermodynamique élargi pourront être étendues vers toutes les sciences du vivant, y compris la médecine.

Références bibliographiques

Abraham, S., Cachon R., Colas B., Feron G. and DeConinck J.R. (2007). Eh and pH gradients in camembert cheese during ripening: Measurements using microelectrodes and correlations with texture. *International Dairy Journal*, 17, 954-960.

Abrams, D.S. and Prausnitz, J.M (1975). Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs free energy of partly or completely miscible systems. *American Institute of Chemical Engineering Journal*, 21, 116-128.

Achard, C. (1992). Modélisation des propriétés d'équilibre de milieux biologiques et alimentaires à l'aide de modèles prédictifs. Thèse de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand

Achard, C., Dussap, C. G., and Gros, J.-B. (1992). Prédiction de l'activité de l'eau, des températures d'ébullition et de congélation de solutions aqueuses de sucres par un modèle UNIFAC. *I. A. A.*, 109, 93-101.

Achard, C., Dussap, C. G. and Gros, J.-B. (1994). Prediction of pH in complex aqueous mixtures using a group-contribution method. *AIChE Journal*, 40, 1210-1222.

Al-Muhtaseb A. H., Mc-Minn W. A. M., Magee T. R. A. (2004). Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: thermodynamic characteristics, *Journal of Food Engineering*, 62, 135-142.

Anderson, R. A. and Friesen, W. T. (1974). The thermal resistance of *Bacillus stearothermophilus* spores. *Pharmaceutica Acta Helvetica* 49, 295-298

AOAC International (2000). Official Methods of Analysis. 17th edition. AOAC International, Gaithersburg, MD

Arslan, N. and Togrul, H. (2005). Modelling of water sorption isotherms of macaroni stored in a chamber under controlled humidity and thermodynamic approach. *Journal of Food Engineering*, 69, 133-145.

Baucour, P. and Daudin, J. D. (2000). Development of a new method for fast measurement of water sorption isotherms in the high humidity range Validation on gelatine gel, *Journal of Food Engineering*, 44, 97-107

Bell, L.N. and Labuza, T.P. (2000). Moisture sorption: Practical aspects of isotherm measurement and use, 2nd Ed., American association of cereal chemist, St Paul, USA

Ben Gaïda, L., Dussap, C.G. and Gros, J.B. (2010). Activity coefficients of concentrated strong and weak electrolytes by a hydration equilibrium and group contribution model. *Fluid Phase Equilibria*, 289(1), 40-48

Bimbenet, J.J., Duquenoy, A., and Trystram G. (2002). Génie Des Procédés Alimentaires - Des Bases Aux Applications, Technique et Ingénierie, Dunod, 573 p.

Biswas, A. and Haydon, D. A. (1962). *Kolloid Z*, 185, 31.p

Blocher, J. C. and Busta, F. F. (1983). Bacterial spore resistance to acid, *Food Technol.* 37, 87-99.

Booth I. R. and Kroll, R. G., (1989). The preservation of foods by low pH, In *Mechanisms of Action of Food Preservation Procedures*. In G. W. Gould, Ed., Elsevier Applied Science, London, 119-160.

Bottin, J., Fournie, R., and Mallet, J.-C. (1991). Cours de chimie, 2^e année, Dunod, 477 p.

Brocklehurst, T.F., Parker, M.L., Gunning, P.A and Robin, M.M (1993) Microbiology of food emulsions: physicochemical aspects, *Lipid Technology*, 5(4), 83-88

Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E. and Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *Journal of American Chemical Society*, 62, 1723-1732.

Brunauer S., Emmett P. H, Teller E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-319.

Cachon, R., Jeanson. S., Aldarf, M. and Divies, C. (2002). Characterisation of lactic starters based on acidification and reduction activities. *Lait* 82(3), 281-288.

- Chen, C.-C., Britt, H. I., Boston, J. F. and Evans, L. B. (1982).** Local composition model Gibbs energy of electrolyte systems. Part 1. Single solvent, single completely dissociated electrolyte system. *AIChE Journal*, 28, 588-596.
- Chirife, J. and Fontan, C. F. (1982).** Water activity of fresh foods. *J. Food Sci.* 47: 661-663.
- Chirife, J., Resnik, S. L. (1984).** Unsaturated solutions of sodium chloride as reference sources of water activity at various temperatures. *Journal of Food Science*, 49(6), 1486-1488
- Clark, W. M. (1960).** Oxidation-reduction potentials of organic systems. William and Wilkins, Baltimor
- Comaposada, J., Gou, P., Pakowski, Z., Arnau, J. (2000).** Desorption isotherms for pork meat at different NaCl contents and temperatures. *Drying Technology*, 18(3), 723-746
- Corpet, D. (2014).** Ecologie Microbienne des aliments - Contamination et Multiplication des Micro-organismes dans l'Aliment. Cours à l'INP de Toulouse
- Dalgleish, D. G. (1989).** Protein-stabilized emulsions and their properties. In *Water and Food Quality*, Hardman, T. M. Ed., Elsevier Applied Science, London, 211-250.
- Debye, P. and Hückel, E. (1923).** The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena, *Physikalische Zeitschrift*, vol. 24, 185-206
- Delgado, A. E., Sun D. -W. (2002).** Desorption isotherms for cooked and cured beef and pork. *Journal of Food Engineering*, 51 (2), 163-170
- Dent, R.W. (1977).** A multilayer theory for gas sorption. Part 1: Sorption of a single gas, *Textile Research Journal*. 47, 145-152.
- Desnier-Lebert, I. (2004).** Prédiction de la croissance de *Listeria innocua* par une approche phénoménologique : modélisations complémentaires des propriétés du milieu, des transferts d'eau et des cinétiques. PhD Thesis, Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, France.
- Desobry, S. and Hardy, J. (1993).** Modelling of the total water desorption rate from packaging moist food. *International Journal of Food Science. Technology*. 28, 347-359.
- Do Amaral Sobral, P. J. D., Lebert, A. et Bimbenet, J. J. (1999).** Isothermes de Désorption de la Pomme de Terre entre 40 et 70 °C. *Sciences des Aliments*, 19, 711-720.

Doe, P.E., Hashmi, R., Poulter, R.G., Olley, J. (1982). Isohalic sorption isotherms. I. Determination for dried salted cod. *Journal of Food Technology*, 17, 125-134

Ebel, B. (2012). Sélection de bactéries probiotiques et amélioration de la survie et de la fonctionnalité d'une bactérie modèle, *Bifidobacterium bifidum*, par modification du potentiel d'oxydoréduction par bullage de gaz. Thèse à l'Université de Bourgogne.

Eckert, F. and Klamt, A. (2002). Fast solvent screening via quantum chemistry: COSMO-RS approach. *AIChE Journal*, 48, 369-385.

FAO (2007): Meat processing technology for small- to medium-scale producers

Ferro Fontan, C., Chirife, J., Sancho, E., Iglesias, H. A. (1982). Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. *Journal of Food Science*, 47(5), 1590-1594

Fortes, M. and Okos, M. R. (1980). Drying theories: their bases and limitation as applied to foods and grains. In: *Advances in Drying*, Vol. 1, Majumdar, A. S. ed. Hemisphere, Washington DC. 119-154.

Fredenslund, A., Jones, R.L. and Prausnitz, J.M. (1975). Group contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, 21, 1086-1099.

Galster, H. (2000). Technique of measurement, electrode processes and electrode treatment, in 'Redox', Springer, 13-23.

Garcia-Alvarado, M. A., De la Cruz-Medina, J., Waliszewski-Kubiak, K. N. Salgado-Cervantes, M. A. (1995). Statistical analysis of the GAB and Henderson equations for sorption isotherms of foods *Drying Technology*, 13, 2141-2152

Gmehling, J., Lohman, J., Jakob, A., Jiding, L. and Joh, R. (1998). A modified UNIFAC (Dormund) Model. 3. Revision and extension. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37, 4876-4882.

Goli, T., Bohuon, P., Ricci, J., Collignan, A. (2012). Evolution of pH during immersion of meat protein matrices in acidic marinades. *Meat Science*, 90(3), 618-623

Gould, G. W., (1995). Biodeterioration of foods and an overview of preservation in the food and dairy industries. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 36, 267-277

Gould, W. A. and Gould, R. W (1988). Total Quality Assurance for the Food Industries, CTI Publications, Baltimore.

Green, J. and Paget, M. S. (2004). Bacterial redox sensors. *Nature Reviews Microbiology* 2(12), 954-966.

Gros, J.B., Dussap, C.G. (2003). Estimation of equilibrium properties in formulation or processing of liquid foods. *Food Chemistry*, 82, 41-49

Guinee T.P., Feeney E.P., Auty M.A.E., Fox P.F. (2002). Effect of pH and calcium concentration on some textural and functional properties of mozzarella cheese. *Journal of Dairy Science*, 85, 1655-1669

Hardy, J. and Steinberg, M. P. (1983). Interaction between sodium chloride and paracasein as determined by water sorption. *Journal of Food Science*, 49 (1), 127–131

Hala, E., Pick, J., Fried, V. and Vilim, O. (1968). Vapor-liquid equilibrium, Pergamon Press, London, 599 p.

Harkouss, R. (2014). Effet du salage et du séchage sur la dynamique d'évolution de la protéolyse, de la structure et de la texture lors de la fabrication d'un jambon sec. Développement d'un modèle de « jambon numérique » couplant transferts d'eau, de sel et protéolyse. Thèse à l'Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand

Harkouss, R., Safa, H., Gatellier, Ph., Lebert, A., Mirade, P.-S. (2014). Building phenomenological models that relate proteolysis in pork muscles to temperature, water and salt content. *Food Chemistry*, 151, 7-14

Harper, P. M., Gani, R., Ishikawa, T., (1999). Computer-aided molecular design with combined molecular modeling and group contribution. *Fluid Phase Equilibria*, 158-160, 337-347

Hill, P. E., Rizvi S. S. H (1982). Thermodynamic parameters and storage stability of drum dried peanuts flakes. *Food Science and Technology*, 15, 185-190

Iglesias, H. A. and Chirife, J. (1976). On the local isotherm concept and modes of moisture binding in food products. *J. Agric. Food Chemistry*, 24(1), 77-79.

Iglesias H.A., Chirife J., Viollaz P. (1976). Thermodynamics of water vapour sorption by sugar beet root. *Journal of Food Technology*. 11, 91-101.

Iglesias, H. A., Chirife, J. (1977). Effect of fat content on the water sorption isotherm of air dried minced beef. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 10, 151-152

Ignatova, M., Leguerinel, I., Guilbot, M., Prévost, H. and Guillou, S. (2008). Modelling the effect of the redox potential and pH of heating media on *Listeria monocytogenes* heat resistance. *Journal of Applied Microbiology*, 105(3), 875-883.

Johnston I. R. and Lin R. C. (1987). FDA views on the importance of aw in good manufacturing practice, In *Water Activity: Theory and Applications to Food*. In Rockland L. B. and Beuchat L. R. Eds, Marcel Dekker, New York, 1987, 287-294.

Jacob, H. E. (1970). Redox potential. *Methods in microbiology*. London, Academic Press, 2, 91-123.

Kikic, I., Fermeglia, M. and Rasmussen, P. (1991). UNIFAC prediction of vapour-liquid equilibria in mixed solvent-salt systems. *Chemical Engineering Science*, 46(11), 2775-2780

Klamt, A. (1995). Conductor-like screening models for real solutions: a new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. *Journal of Physical Chemistry*, 99, 2224.

Kojima, K. and Togichi, K. (1979). Prediction of vapour-liquid equilibria by ASOG method. Kodansha-Elsevier, New York.

Krug, R. R., Hunter, W. G., Grieger, R. A. (1976). Enthalpy-entropy compensation.1. Some fundamental statistical problems associated with analysis of Vant Hoff and Arrhenius data. *Journal of Physical Chemistry* , 80, 2335-2341

Labuza, T. P. (1984). Moisture Sorptions: Practical Aspects of Isotherm Measurement and Use. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, Minnesota.

Lagaude, A., (2013). Les produits carnés. Cours à Polytech'Montpellier

Lamharrar A., Idlimam A., Kouhila M. (2007). Thermodynamic properties and moisture sorption isotherms of *artemisia herba-alba*. *Revue des Energies Renouvelables*. 10 (3), 311-320.

Langeveld, L. P. M. and Galesloot, T. E. (1971). Estimation of the oxidation-reduction potential as an aid in tracing the cause of excessive openness in cheese. *Netherlands Milk and Dairy Journal*, 25, 15-23.

Larsen, B. L., Rasmussen, P. and Fredenslund, A. (1987). A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 26, 2274-2286.

Lebert, A., Daudin, J. -D (2014). Modelling the distribution of a_w , pH and ions in marinated beef meat. *Meat Science*, 97 (3), 347-357

Lebert, I., Dussap, C.G. and Lebert, A. (2005). Combined physico-chemical and water transfer modelling to predict bacterial growth during food processes, *International Journal of Food Microbiology*, 102, 305-322.

Le Maguer, M. (1992). Thermodynamics and vapor–liquid equilibria. *In* H. G. Schwartzberg and R. W. Martel (Eds.), *Physical chemistry of foods*. New York: Marcel Dekker.

Leistner, L. and Gorris G. M. (1995). Food preservation by hurdle technology. *Trends in Food Science and Technology* 6, 41-46.

Lewis G. N., Randall M. (1923). Thermodynamics and the free energy of chemical substances. 1st edition, McGraw Hill book, New York, USA

Lin, S.-T. and Sandler, S. I. (1999). Infinite dilution activity coefficients from Ab initio solvation calculations. *AIChE Journal*, 45, 2606-2618.

Lin, S.-T. and Sandler, S. I. (2002). A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41, 899-913.

Lindahl, G., Lundström, K. and Tornberg, E. (2001). Contribution of pigment content, myoglobin forms and internal reflectance to the colour of pork loin and ham from pure breed pigs. *Meat Science* 59(2), 141-151.

Lund, B. M., M. R. Knox and A. P. Sims (1984). The effect of oxygen and redox potential on growth of *Clostridium botulinum* type E from a spore inoculum. *Food Microbiology* 1, 277-287.

Martin, F., Cayot, N., Marin, A., Journaux, L., Cayot, P., Gervais, P. and Cachon, R. (2009). Effect of oxidoreduction potential and of gas bubbling on rheological properties and microstructure of acid skim milk gels acidified with glucono- δ -lactone. *Journal of dairy science*, 92(12), 5898-5906.

Martin F., Ebel B., Gervais P., Cayot N., Cachon R.. (2012). Redox potential: monitoring and role in development of aroma compounds, rheological properties and survival of oxygen sensitive strains during the manufacture of fermented dairy products. *Lactic acid bacteria. Journal Marcelino Kongo, InTech*.

Martinez-Monteagudo, S. I and Salais-Fierro, F. (2014). Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of mexican mennonite-style cheese. *Journal of Food Science Technology*, 51(10), 2393-2403

McMinn W. A. M, Magee T. R. A (1997). Moisture sorption characteristics of starch materials. *Drying Technology*, 15, 1527-1551

Mercier, Y., Gatellier, P., Renerre, M. (2004). Lipid and protein oxidation in vitro, and antioxidant potential in meat from charolais cows finished on pasture or mixed diet. *Meat Science*, 66, 467-473

Minoux, M. (1983). Chapitre 3 : optimisation unidimensionnelle. *In* programme mathématique : théorie et algorithmes, Minoux, M., Bordas, Paris 1983. Tome 1, 67-93

Murray, A. (1996). From my flow sheet: roll out the kilderkin, *Food Ind. South Africa* January, 25.

Myers, A.L (2002). Thermodynamics of adsorption in porous materials. *AIChE Journal* 48:145–160

Nielsen, G. E., Wall, A. and Adams, G. (1958). *Journal of Colloid and Interface Science*, 13, 441-458.

Oblinger, J. L. and Kraft, A. A. (1973). Oxidation-reduction potential and growth of *Salmonella* and *Pseudomonas fluorescens*. *Journal of Food Science*, 38(7), 1108-1112.

Okos, M. R., Narsimhan, G., Singh, R. K., and Weitnauer, A. C. (1992). Food dehydration. In Heldman, R., and Lund, D. B. (Eds.), Handbook of food engineering, Marcel Dekker, New York, 437-562

Ould Moulaye, C. B. (1998). Calcul des propriétés de formation en solution aqueuse des composés impliqués dans les procédés microbiologiques et alimentaires Prédiction et réconciliation de données Modélisation des équilibres chimiques et des équilibres entre phases, Thèse de l'Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.

Pastorino, A.J., Hansen, C.L., Mc-Mahon, D.J. (2003). Effect of pH on the chemical composition and structure-function relationships of Cheddar cheese. Journal of Dairy Science, 86, 2751-2760

Pearson, C. B. and Walker H. W. (1976). Effect of oxidation-reduction potential upon growth and sporulation of *Clostridium perfringens*. Journal of Milk and Food Technology 39(6), 421-425.

Peleg M. (1993). Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. Journal of Food Process Engineering, 16, 21-37.

Peres, A. M and Macedo, E. A. (1997). A modified UNIFAC model for the calculation of thermodynamic properties of aqueous and nonaqueous solutions containing sugars. Fluid Phase Equilibria, 139, 47-74.

Perrin, D. D., Dempsey, B. and Serjeant, E. P. (1981). pKa prediction for organic acids and bases, Vol. 1, Chapman and Hall London; New York.

Pitzer, K. S. (1973). Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equation. Journal of Physical Chemistry, 77, 268-277.

Pitzer, K. S. and Mayorga, G. (1973). Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. The Journal of Physical Chemistry, 77(19), 2300-2308.

Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N. and de Azevedo, E.M. (1999). Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, third edition. Prentice Hall Inc., Upper Saddle River, New Jersey

- Quirijns, E. J., van Boxtel, A. J. B., van Loon W. K. P, van Straten, G (2005).** Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85,1805-1814
- Rahman, M. S. (1995).** Food Properties Handbook. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
- Rahman, S. M. (2007).** Handbook of Food Preservation, 2nd Ed., CRC Press Boca Raton, Florida
- Rahman, S. M. (2009).** Food Properties Handbook, 2nd Ed., CRC Press Boca Raton, Florida
- Rangarao, G. C. P., Chetana, U. V. and Veerraju, P. (1995).** Mathematical model for computer simulation of moisture transfer in multiple package systems. *Food Science Technology*, 28(1), 38-42.
- Rao, K. J., Dhas, P. H. A., Emerald, F. M. E., Ghosh, B. C., Balasubramanyam, B. V. and Kulkarni, S. (2006).** Moisture sorption characteristics of *chhana podo* at 5 °C and 35 °C. *Journal of Food Engineering* ,76, 453-459.
- Renon, H. and Prausnitz, J. (1968).** Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid-mixtures. *American Institute of Chemical Engineering Journal*, 14, 135-144
- Rizvi, R. R. H. and Benado, A. L. (1984).** Thermodynamic properties of dehydrated foods. *Food Technology*, 38, 83-92.
- Rizvi, S. S. H. (1995).** Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: *Engineering Properties of Foods*. 2nd ed., Rao, M. A. and Rizvi, S. S. H. eds. Marcel Dekker, New York.
- Robinson, R. A. and Stokes, R. H. (1959).** Electrolytes solutions (2nd ed.). London: Butterworths.
- Rockland, L. B. et Beuchat, L. R. (1987).** Water Activity: Theory and Applications to Food. New York, Marcel Dekker, Inc, 119-136.
- Rödel, W. and Scheuer R. (2000).** Redox potential of meat and meat products. IV. Recording criteria of quality in meat and meat products by measuring the redox potential. *Fleischwirtschaft International* 2, 46-48.

Rosso, L., Zuber, E., Pichat, C. and Flandrois, JP (1997). Simple relationship between acid dissociation constant and minimal pH for microbial growth in laboratory medium, *International journal of food microbiology*, 35 (1), 75-81.

Rougier, T., Bonazzi, C., Daudin, J.D. (2007). Modeling incidence of lipid and sodium chloride contents on sorption curves of gelatin in the high humidity range. *LWT - Food Science and Technology*, 40, 1798-1807

Sanchez, E. S, SanJuan, N., Simal, S., Rossello, C. (1997). Calorimetric techniques applied to the determination of isosteric heat of de sorption for potato. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 74, 57-63

Saravacos, G. D. (1995). Mass transfer properties of foods. In M. A. Rao, and S. S. H. Rizvi (Eds.), *Engineering properties of foods* (2nd ed.), New York: Marcel Dekker, 169–221

Scott, R. L. (1956). Corresponding States Treatment of Nonelectrolyte Solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 25(2), 193-207

Scott, W. J. (1957). Water relations of food spoilage microorganisms. *Advences in Food Research*. 7Z, 83-127.

Simal, S., Femenia, A., Castell-Palou, A., Rossello, C. (2007). Water desorption thermodynamic properties of pineapple. *Journal of Food Engineering*, 80, 1293-1301

Simatos, D. (2002). Propriétés de l'eau dans les produits alimentaires : activité de l'eau, diagrammes de phases et d'états. In : *L'eau dans les aliments*, Le Meste M., Lorient D., et Simatos D., Edition TEC et DOC, Paris, 49-83.

Smoot, L. A. and Pierson, M. D. (1979). Effect of oxidation-reduction potential on the outgrowth and chemical inhibition of *Clostridium botulinum* 10755A spores. *Journal of Food Science* 44(3), 700-704.

Swift, A. E. and Sulzbacher W. L., (1963). *Food Technology* 17, 224-226.

Tabatabai, L. B. and Walker, H. W. (1970). Oxidation-reduction potential and growth of *Clostridium perfringens* and *Pseudomonas fluorescens*. *Applied and Environmental Microbiology* 20, 441-446.

- Thanuja, D. and Ravindra, M.R. (2014).** Thermodynamic Analysis of Moisture Sorption Characteristics of Cheese–*Puri* Mix. *Journal of Food Processing and Preservation*, 38 (1) 420-429
- Togichi, K., Tiegs, D., Gmehling, J. and Kojima, K. (1990).** Determination of new ASOG parameters. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 23, 453-463
- Tolaba, M. P., Peltzer, M., Enriquez, N. and Pollio, M. L. (2004).** Grain sorption equilibria of quinoa grains. *Journal of Food Engineering*, 61, 365-371.
- Topcu, A., McKinnon, I. and McSweeney, P. (2008).** Measurement of the oxidation–reduction potential of cheddar cheese. *Journal of food science* 73(3), C198–C203.
- Touré, O. (2014).** Prédiction des propriétés d'équilibre dans les milieux biologiques et alimentaires par le modèle COSMO-RS. Thèse à l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand
- Toure, O., Dussap, C.-G., Lebert, A. (2013).** Comparison of predicted pKa values for some amino-acids, dipeptides and tripeptides, using Cosmo-RS, ChemAxon and ACD/Labs Methods. *Oil and Gas Science and Technology*, 68 (2), 281-297
- Troller J. A., (1987).** Adaptation and growth of microorganisms in environments with reduced water activity, In *Water Activity: Theory and Applications to Food* (Rockland, L. B. and Beuchat, L. R., Eds.), Marcel Dekker, New York, p. 101.
- Tsami, E., Marinos-Kouris, D., Maroulis, Z. B. (1990a).** Water sorption isotherms of raisins, currants, figs, prunes and apricots. *Journal of Food Science*, 55, 1594-1597.
- Tsami, E., Maroulis, Z. B., Marinos-Kouris, D., Saravacos, G. D. (1990b).** Heat of sorption of water in dried fruits. *International Journal of Food Science and Technology*, 25, 350-359
- Van den Berg, C. and Bruin, S. (1981).** Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects, In *Water Activity: Influence on food Quality* (Rockland, L. B, Stewart G.F), Academic Press, New York, 1-61
- Velezmoro, C. E.; Meirelles, A. J. A. (1998).** *Drying Technology*, 16(9 & 10), 1789-1805.

Wang, N. and Brennan, J. G. (1991). Moisture isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. *Journal of Food Engineering*, 14, 269-287.

Weidlich, U. and Gmehling, J. (1987). A modified UNIFAC model. I – Prediction of VLE, h^E and γ^∞ . *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 26, 1372-1381.

Wilson, G. M. (1964). A new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society*, 86, 127-130

Wilson, G.M. and Deal, C.H. (1962). Activity coefficients and molecular structure. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 1, 20-23

Wilson, P. D .G., Wilson, D. R., Waspe, C. R. (2000). Weak acids: dissociation in complex buffering systems and partitioning into oils. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(4), 471-476

Zuliani, V. (2005). Prédiction de la contamination bactérienne lors de la fabrication et de la conservation d'un aliment. Application à de la viande de porc contaminée par *Listeria monocytogenes*. Thèse à l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand

Annexes

Annexe I : LE MODELE UNIFAC

Le modèle UNIFAC a été développé initialement par Fredenslund et al. (1975). Le modèle sélectionné est la forme modifiée proposée par Larsen et al. (1987). Le coefficient d'activité d'un composé i est scindé en deux parties :

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^C) + \ln(\gamma_i^R) \quad (\text{AI-67})$$

Avec γ_i^C : partie combinationnelle du coefficient d'activité du composé i

γ_i^R : partie résiduelle du coefficient d'activité du composé i.

ANI-1 : Partie combinationnelle

La partie combinationnelle prend en compte l'influence de la taille et de la forme des molécules sur la non-idéalité des solutions. Chaque groupe fonctionnel est caractérisé par deux paramètres de structures, l'un en relation avec le volume de Van der Waals (r_i) et l'autre avec la surface de Van der Waals (q_i).

Pour un mélange de N constituants, la partie combinationnelle s'écrit :

$$\ln(\gamma_i^C) = \ln\left(\frac{\Phi_i}{x_i}\right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} \quad (\text{AI-68})$$

Avec Φ_i : fraction volumique du composé i dans le mélange

x_i : fraction molaire du composé i

La fraction volumique de la molécule i est calculée à l'aide de la relation :

$$\Phi_i = \frac{x_i \cdot r_i^{2/3}}{\sum_{j=1}^N x_j \cdot r_j^{2/3}} \quad (\text{AI-69})$$

Avec r_i paramètre relatif au volume de la molécule i

N nombre de composés dans la solution

Le paramètre r_i se déduit des paramètres volumiques des groupes constituant le composé i :

$$r_i = \sum_{k=1}^{k=NG} \left(\frac{r_k^{(i)}}{r_k} \right) \cdot R_k \quad (\text{AI-70})$$

Avec R_k : paramètre relatif au volume du groupe k

$\nu_k^{(i)}$: nombre de groupes k dans la molécule i

NG : nombre de groupes

$$Q_k = \frac{V_{vdw}}{15,17} \quad (AI-71)$$

$$\Phi_i = \frac{A_{vdw}}{2,5 \cdot 10^9} \quad (AI-72)$$

Avec Q_k : paramètre relatif à la surface du groupe k

V_{vdw} : Volume de Van der Waals, cm³/mole

A_{vdw} : Aire de la surface de Van der Waals, cm²/mole

Les valeurs de Q_k et R_k utilisées dans le modèle de Achard (1992) sont données dans l'ANNEXE IV

ANI-2 : Partie résiduelle

La partie résiduelle décrit la contribution à la non-idéalité des interactions énergétiques entre les molécules. Ces interactions sont caractérisées par deux paramètres (a_{mn} et a_{nm}) déterminés par ajustement aux données expérimentales qui concernent les propriétés physiques liées à l'activité. L'expression de la partie résiduelle du coefficient d'activité est donnée par :

$$\ln(\gamma_i^R) = \sum_{k=1}^{k=NG} \nu_k^{(i)} \left[\ln(\gamma_k) - \ln(\gamma_k^{(i)}) \right] \quad (AI-73)$$

Avec γ_k : coefficient d'activité résiduel du groupe k

$\gamma_k^{(i)}$: coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution de référence ne contenant que le composé i

La partie résiduelle du coefficient d'activité d'un groupe k s'écrit :

$$\ln(\gamma_k) = \sum_{k=1}^{k=NG} Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^{m=NG} \gamma_m \cdot \gamma_{mk} \right) - \sum_{m=1}^{m=NG} \frac{\gamma_m \cdot \gamma_{mk}}{\sum_{p=1}^{p=NG} \gamma_p \cdot \gamma_{pm}} \right] \quad (AI-74)$$

Avec γ_m : fraction surfacique du groupe m dans la solution

γ_{mk} : terme d'interaction entre les groupes m et k

La fraction surfacique d'un groupe dans une solution s'exprime de façon similaire à la fraction surfacique d'un composé dans une solution :

$$m = \frac{X_m \cdot Q_m}{\sum_{p=1}^{p=NG} X_p \cdot Q_p} \quad (\text{AI-75})$$

Avec : X_m : fraction molaire du groupe m dans la solution

$$X_m = \frac{\sum_{j=1}^{j=N} v_m^{(j)} X_j}{\sum_{p=1}^{p=NG} X_p \cdot Q_p} \quad (\text{AI-76})$$

Le terme d'interaction suit une loi d'Arrhenius

$$_{mn} = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{u_{mn} - u_{nn}}{RT}\right) \quad (\text{AI-77})$$

Avec a_{mn} : paramètre d'interaction binaire entre les groupes m et n

u_{mn} : énergie d'interaction des groupes UNIFAC

$^{(i)}_k$ est calculé avec les relations AI-8 à AI-11 : les sommes désignées avec l'indice k, m et p se réfèrent seulement aux groupes existants dans la solution de référence composée de la molécule i.

Les valeurs de a_{mn} et a_{nm} utilisées dans le modèle de Achard (1992) sont données dans l'ANNEXE V

ANNEXE II : EXPRESSION DE DEBYE-HÜCKEL POUR LES INTERACTIONS DE LONGUE PORTEE

La forme étendue de l'équation de Debye-Hückel proposée par Pitzer (1973) tient compte des forces électrostatiques. La relation pour le coefficient d'activité est donné par :

$$\ln(\gamma_i^{LR}) = - \left(\frac{1000}{M_S} \right)^{0,5} A_\phi \left[\left(\frac{2z_i^2}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I_x^{0,5}) + \frac{z_i^2 I_x^{0,5} - 2I_x^{1,5}}{1 + \rho I_x^{0,5}} \right] \quad (\text{AII-1})$$

Avec M : masse moléculaire du solvant, g mole⁻¹

A_ϕ : coefficient de Debye-Hückel pour le coefficient osmotique

z_i : valeur absolue de la charge ionique

ρ : paramètre de l'expression de Pitzer

I_x : force ionique, base fraction molaire

Le coefficient de Debye-Hückel est égal à :

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot N_A \cdot d_s}{1000} \right)^{0,5} \left(\frac{e^2}{\epsilon_s \cdot k \cdot T} \right)^{1,5} \quad (\text{AII-2})$$

Avec N_A : nombre d'Avogadro, 6.0225 10²³ mole⁻¹

d_s : densité du liquide, du solvant, g cm⁻³

e : charge électronique, 4.802654 10⁻¹⁰ e.u.

ϵ_s : constante diélectrique du solvant i

k : constante de Boltzmann, 1.38048 10⁻²³ m².kg.s⁻².K⁻¹

T : température, K

La force ionique s'exprime ainsi :

$$I_x = \frac{1}{2} \sum x_i z_i^2 \quad (\text{AII-3})$$

Avec x_i : fraction molaire du composé i

z_i : valeur absolue de la charge ionique

Enfin, la constante diélectrique du solvant est donnée par l'équation suivante :

$$D_s = -31.61 + \frac{32733.43}{T}$$

Il faut noter que A_ϕ peut être réécrit sous la forme $A_\phi = 1,40 \cdot 10^6 \cdot \frac{\sqrt{a_s}}{(\varepsilon_s T)^{1,5}}$ et s'exprime alors en $(\text{g/mole})^{0,5}$.

ANNEXE III : EQUATIONS DE SOLVATATION

Dans ce qui suit, la notation H réfère toujours à l'état standard hydraté. Les variables correspondant à l'état standard classique n'ont pas d'indice.

ANIII.1 : PARAMETRES DE STRUCTURES DES ESPECES HYDRATEES

$$R_k^H = R_k + N_{h_k} \cdot R_{eau} \quad (\text{AIII-1})$$

$$Q_k^H = Q_k + N_{h_k} \cdot Q_{eau} \quad (\text{AIII-2})$$

Avec R_k : Paramètre relatif au volume du groupe k

Q_k : Paramètre relatif à la surface du groupe k

N_{h_k} : Nombre d'hydratation de l'ion k à dilution infinie.

ANIII.2 - FRACTIONS MOLAIRES CORRESPONDANT A L'ETAT STANDARD HYDRATE

Soit un mélange liquide à N constituants où le constituant 1 représente l'eau. Les autres N-1 espèces sont solvatées par l'eau.

La fraction molaire de l'eau est égale à :

$$x_k^H = \frac{x_1 - \sum_{j=2}^{j=N} N_{h_j} \cdot x_j}{1 - \sum_{j=2}^{j=N} N_{h_j} \cdot x_j} \quad (\text{AIII-3})$$

Avec N_{h_j} : nombre d'hydratation de l'ion k à dilution infinie

x_j : fraction molaire du composé i

La fraction molaire de l'espèce ionique est :

$$x_i^H = \frac{x_i}{1 - \sum_{j=2}^{j=N} N_{h_j} \cdot x_j} \quad (\text{AIII-4})$$

ANIII.3 RELATION ANALYTIQUE ENTRE γ_i^{SR} ET $\gamma_i^{SR,H}$

$$\gamma_1^{SR} = \gamma_1^{SR,H} \frac{x_1^H}{x_1} \quad (\text{AIII-5})$$

$$\gamma_i^{SR} = \gamma_i^{SR,H} \frac{x_i^H}{x_i} [\gamma_i^{SR,H} \cdot x_i^H]^{-N_{h_i}} \quad \text{pour } i \neq 1 \quad (\text{AIII-6})$$

En pratique, $\gamma_1^{SR,H}$ et $\gamma_i^{SR,H}$ sont calculés avec l'équation modifiée d'UNIFAC (relations AI-1 à AI-11) en utilisant les fractions molaires et les paramètres structuraux des espèces hydratées. Les relations AIII-5 (eau) et AIII-6 (solutés) sont alors utilisées pour calculer γ_1^{SR} et γ_i^{SR} .

Les formules AIII-5 et AIII-6 satisfont l'équation fondamentale de Gibbs-Duhem.

ANNEXE IV : LISTE DES GROUPES FONCTIONNELS

Les valeurs des constantes R_k et Q_k sont celles données par Larsen et al. (1987) [groupes 1 à 21] et par Achard (1992) [groupes 22 à 66].

Groupe			Sous-Groupe		Rk	Qk
Nom	Numéro	Formule	Numéro	Formule		
Alcanes	1	CH ₂	1	CH ₃	0.9011	0.848
			2	CH ₂	0.6744	0.540
			3	CH	0.4469	0.228
			4	C	0.2195	0.000
Alcènes	2	C=C	5	CH ₂ =CH	1.3454	1.176
			6	CH=CH	1.1168	0.867
			7	CH ₂ =C	1.1173	0.985
			8	CH=C	0.8887	0.676
Aromatiques	3	ACH	9	C=C	0.6606	0.485
			10	ACH	0.5313	0.400
Alcools	4	OH	11	AC	0.3652	0.120
	5	CH ₃ OH	12	OH	1.0000	1.200
Eau	6	H ₂ O	13	CH ₃ OH	1.0000	1.000
Cétones	7	CH ₂ CO	14	H ₂ O	0.9200	1.400
			15	CH ₃ -C=O	1.6724	1.488
Aldéhydes	8	CHO	16	CH ₂ -C=O	1.4457	1.488
			17	CHO	0.9980	0.948
Esters	9	CCOO	18	CH ₃ COO	1.9031	1.728
			19	CH ₂ COO	1.6764	1.420
Ethers	10	CH ₂ O	20	CH ₃ O	1.1450	0.900
			21	CH ₂ O	0.9183	0.780
			22	CHO	0.6908	0.650
			23	FCH ₂ O	0.9183	1.100
Amines	11	NH ₂	24	NH ₂	0.6948	1.150
	12	CH ₂ NH	25	CH ₃ NH	1.4337	1.050
			26	CH ₂ NH	1.2070	0.936
			27	CHNH	0.9795	0.624
	13	CH ₂ N	28	CH ₃ N	1.1865	0.940
			29	CH ₂ N	0.9597	0.632
	14	ANH ₂	30	ANH ₂	0.6948	1.400
	Pyridines	15	Pyridine	31	C ₅ H ₅ N	2.9993
32				C ₅ H ₄ N	2.8332	1.833
33				C ₅ H ₃ N	2.6670	1.553
Nitriles	16	CH ₂ CN	34	CH ₃ CN	1.8701	1.724
			35	CH ₂ CN	1.6434	1.416
Acides	17	COOH	36	COOH	1.3013	1.224
CCl	18	CCl	37	CH ₂ Cl	1.4654	1.264
			38	CHCl	1.2380	0.952
			39	CCl	1.0060	0.724
CCl ₂	19	CCl ₂	40	CH ₂ Cl ₂	2.2564	1.988
			41	CHCl ₂	2.0606	1.684
			42	CCl ₂	1.8016	1.448
CCl ₃	20	CCl ₃	43	CHCl ₃	2.8700	2.410
			44	CCl ₃	2.6401	2.184
CCl ₄	21	CCl ₄	45	CCl ₄	3.3900	2.910

Groupe		Sous-groupe		R	Q	Hydratation
Numéro	Nom	Numéro	Nom			
22	H ⁺	46	H ⁺	0.4661	0.6018	2.959
23	K ⁺	47	K ⁺	0.3910	0.5350	2.957
24	Na ⁺	48	Na ⁺	0.1517	0.2847	2.606
25		49	NH ₄ ⁺	0.4862	0.6190	1.502
		50	NH ₃ ⁺	0.4290	0.4420	1.502
		51	NH ₂ ⁺	0.3100	0.2210	1.502
		52	NH ⁺	0.1900	0.0000	1.502
		53	N	0.0600	0.0000	1.502
26	Ag ⁺	54	Ag ⁺	0.3326	0.4806	1.013
27	Cs ⁺	55	Cs ⁺	0.7745	0.8442	3.395
28	Li ⁺	56	Li ⁺	0.0523	0.1399	2.532
29	Ca ²⁺	57	Ca ²⁺	0.1613	0.2967	3.077
30	Mg ²⁺	58	Mg ²⁺	0.0478	0.1320	3.928
31	Mn ²⁺	59	Mn ²⁺	0.0851	0.1937	0.85
32	Ba ²⁺	60	Ba ²⁺	0.4001	0.5435	0.41
33	Cd ²⁺	61	Cd ²⁺	0.1517	0.2848	1.292
34	Cu ²⁺	62	Cu ²⁺	0.0621	0.1569	1.517
35	Zn ²⁺	63	Zn ²⁺	0.0674	0.1658	2.487
36	Be ²⁺	64	Be ²⁺	0.0071	0.0370	6.25
37	Ni ²⁺	65	Ni ²⁺	0.0564	0.1441	2.715
38	Co ²⁺	66	Co ²⁺	0.0621	0.1569	3.296
39	Pb ²⁺	67	Pb ²⁺	0.2873	0.4359	1.408
40		68	Fe ²⁺	0.0674	0.1658	2.829
		69	Fe ³⁺	0.0460	0.1280	2.829
41	Sr ²⁺	70	Sr ²⁺	0.2336	0.3797	1.853
42	Ce ³⁺	71	Ce ³⁺	0.1838	0.3236	4.131
43	Nd ³⁺	72	Nd ³⁺	0.1638	0.2997	4.32
44	La ³⁺	73	La ³⁺	0.1744	0.3125	3.867
45	Cr ³⁺	74	Cr ³⁺	0.0416	0.1201	5.1
46	Pr ³⁺	75	Pr ³⁺	0.1728	0.3106	4.126
47	Sm ³⁺	76	Sm ³⁺	0.1490	0.2813	4.261
48	Al ³⁺	77	Al ³⁺	0.0221	0.0787	5.606
49	Sc ³⁺	78	Sc ³⁺	0.0652	0.1622	4.493
50	Y ³⁺	79	Y ³⁺	0.1184	0.2414	4.967
51	Eu ³⁺	80	Eu ³⁺	0.1426	0.2732	4.314
52	Rb ⁺	81	Rb ⁺	0.5282	0.6541	2.547
53	Oh ⁻	82	Oh ⁻	0.3912	0.5354	0
54	cl ⁻	83	cl ⁻	0.9860	0.9917	0
55	Br ⁻	84	Br ⁻	1.2520	1.1629	0
56	F ⁻	85	F ⁻	0.3912	0.5354	0
57	I ⁻	86	I ⁻	1.7706	1.4651	0.0145
58		87	NO ₃ ⁻	0.9537	0.9699	0.476
		88	NO ₂ ⁻	1.1770	1.1160	0.476
59	ClO ₄ ⁻	89	ClO ₄ ⁻	2.2987	1.7436	0.44
60	BrO ₃ ⁻	90	BrO ₃ ⁻	0.6073	0.7179	0.998
61	CNS ⁻	91	CNS ⁻	1.6069	1.3733	0.0745
62	ClO ₃ ⁻	92	ClO ₃ ⁻	0.8314	0.8851	0.804
63	CrO ₄ ²⁻	93	CrO ₄ ²⁻	2.7898	1.9838	0
64		94	SO ₄ ²⁻	2.8557	2.0149	0
		95	SO ₃ ²⁻	1.3300	1.2110	0
		96	Hso ³⁻	0.8170	0.8750	0
		97	HSO ₄ ⁻	1.1410	1.0930	0
		98	S ₂ O ₃ ²⁻	2.5980	1.8920	0
		99	S ₂ O ₄ ²⁻	2.9220	2.0460	0
65		100	HS ⁻	1.4750	1.2970	0
		101	S ²⁻	1.0360	1.0250	0
		102	HCO ₃ ⁻	0.6310	0.7370	0
		103	CO ₃ ²⁻	0.9380	0.9590	0
		104	CN ⁻	1.1950	1.1040	0
		105	H ₂ PO ₄ ⁻	1.3310	1.2110	0
		106	HPO ₄ ²⁻	1.7860	1.4630	0
		107	PO ₄ ³⁻	2.2420	1.7150	0
		108	-COO ⁻	1.1750	0.7810	0
66	neut	110	neut	1.0000	1.0000	0










ANNEXE V : PARAMETRES D'INTERACTION ENTRE GROUPES FONCTIONNELS

		1	2	3	4	5	6	7
		CH ₂	C=C	ACH	OH	CH ₃ OH	H ₂ O	CH ₂ CO
1	CH ₂	0.000	76.460	62.880	972.800	1318.000	1857.000	414.000
		0.000	-0.183	-0.249	0.269	-0.013	-3.322	-0.516
		0.000	-0.366	1.108	8.773	9.000	-9.000	1.803
2	C=C	-46.450	0.000	35.070	633.500	1155.000	1049.000	577.500
		-0.182	0.000	-0.080	0.000	0.000	-3.305	0.000
		-0.489	0.000	0.376	0.000	0.000	0.000	0.000
3	ACH	-1.447	-0.028	0.000	712.600	979.800	1055.000	87.640
		-0.056	-0.071	0.000	-1.459	-1.793	-2.968	-0.462
		-1.612	-0.341	0.000	9.000	3.844	9.854	6.691
4	OH	637.500	794.700	587.300	0.000	29.500	155.600	161.000
		-5.832	0.000	-0.679	0.000	0.404	0.376	0.750
		-0.870	0.000	9.000	0.000	0.000	-9.000	9.000
5	CH ₃ OH	16.250	-6.808	10.970	66.340	0.000	-75.410	-29.400
		-0.300	0.000	-0.073	-0.585	0.000	-0.757	-0.729
		0.692	0.000	0.497	0.000	0.000	-4.745	-1.670
6	H ₂ O	410.700	564.400	736.700	-47.150	265.500	0.000	40.200
		2.868	0.000	1.965	-0.495	3.540	0.000	1.668
		9.000	0.000	0.000	8.650	8.421	0.000	-1.994
7	CH ₂ CO	71.930	-144.300	92.190	179.600	263.300	272.400	0.000
		-0.796	0.000	0.613	-1.285	-0.155	-1.842	0.000
		-2.916	0.000	-8.963	-4.007	1.768	0.330	0.000
8	CHO	313.500	161.800	125.400	2553.000	-274.000	0.000	-53.040
		-4.064	0.000	-3.133	0.000	0.000	0.000	-0.627
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
9	CCOO	44.430	200.300	8.346	266.900	394.000	245.000	43.650
		-0.972	0.000	-0.525	-1.054	-0.561	-0.072	0.191
		0.552	0.000	0.000	3.586	-0.101	2.754	0.000
10	CH ₂ O	369.900	-17.230	125.200	137.100	295.200	183.100	160.400
		-1.542	-1.648	-1.093	-1.115	-0.219	-2.507	0.548
		-3.223	0.000	0.590	-4.438	3.441	0.000	0.000
11	NH ₂	346.500	454.900	902.700	-173.700	-297.400	-244.500	0.000
		1.595	0.000	-5.763	1.642	0.830	0.286	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
12	CH ₂ NH	149.500	17.420	188.900	-233.900	-440.500	-342.400	0.000
		1.336	0.000	0.097	1.737	-0.083	2.640	0.000
		0.000	0.000	8.732	0.000	-2.128	13.090	0.000
13	CH ₂ N	-64.360	28.080	-95.460	-287.600	-440.200	-265.500	0.000
		-0.174	0.000	1.292	0.331	0.332	0.000	0.000
		1.135	0.000	0.000	-1.907	-2.960	0.000	0.000
14	ANH ₂	680.500	0.000	334.300	170.300	170.100	498.300	-330.700
		-5.470	0.000	-1.655	0.000	1.738	0.000	-0.153
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
15	Pyr	-52.030	0.000	-62.930	28.720	-283.600	-58.200	-48.010
		-0.555	0.000	-0.140	-0.257	0.626	1.231	0.000
		0.000	0.000	-0.970	9.000	0.000	1.509	0.000
16	CH ₂ CN	21.690	-64.530	-3.280	291.100	367.100	233.600	-249.400
		-1.226	0.000	-0.581	-0.276	-0.767	-1.448	-0.212
		0.000	0.000	-0.712	0.000	0.000	0.639	0.000
17	COOH	171.500	227.300	62.320	-92.210	757.200	86.440	-151.700
		-1.463	0.000	0.000	0.000	1.502	0.994	0.000
		0.676	0.000	0.000	0.000	0.000	-12.740	0.000
18	CCl	-67.330	340.300	-39.670	818.200	892.300	862.100	-93.460
		-0.679	0.000	-1.457	-4.270	-2.420	-2.637	0.678
		2.036	0.000	-0.078	-2.607	-1.140	0.000	0.000
19	CCl ₂	12.870	48.610	240.700	716.600	947.500	856.500	409.500
		0.265	-1.484	-0.183	0.000	-3.570	-2.549	-0.382
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.768
20	CCl ₃	-35.460	38.700	210.500	708.600	1029.000	837.800	245.200
		-0.123	0.109	-0.296	-2.613	-4.307	0.000	-2.128
		1.134	0.117	0.000	7.771	-8.902	0.000	4.221
21	CCl ₄	27.880	-95.030	80.230	918.500	1273.000	1323.000	378.700
		-0.166	-0.692	0.387	-2.045	-1.618	0.000	-0.467
		-0.609	0.000	1.830	9.000	9.000	0.000	-2.138

		8	9	10	11	12	13	14
		CHO	CCOO	CH ₂ O	NH ₂	CH ₂ NH	CH ₂ N	ANH ₂
1	CH ₂	721.500	329.100	230.500	420.700	248.000	217.700	580.800
		-1.470	-0.152	-1.328	-2.256	-1.800	-0.151	-2.310
		0.000	-1.824	-2.476	0.000	0.972	1.117	-16.050
2	C=C	320.400	-24.650	321.600	243.800	223.900	54.210	0.000
		0.000	0.000	4.551	0.000	0.000	0.000	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3	ACH	215.100	97.300	82.860	72.600	29.250	88.030	307.600
		1.936	0.190	0.611	-0.430	-0.185	-1.130	-0.945
		0.000	-0.751	-0.739	0.000	-2.193	0.000	-8.767
4	OH	-325.200	169.100	227.000	-176.500	-199.900	196.800	-58.270
		0.000	0.190	1.364	-0.107	-0.475	3.925	0.000
		0.000	4.625	3.324	-1.016	0.000	0.000	0.000
5	CH ₃ OH	177.200	-49.460	-73.540	-182.900	-201.700	79.020	79.900
		0.000	-0.776	-1.237	1.257	3.930	2.560	-2.152
		0.000	0.469	-2.308	0.000	0.000	0.000	0.000
6	H ₂ O	0.000	218.000	19.540	-66.390	111.500	-15.800	-193.600
		0.000	-0.427	1.293	-1.053	-3.302	0.000	0.000
		0.000	-6.092	-8.850	0.000	9.347	0.000	0.000
7	CH ₃ CO	76.100	-11.930	-48.000	0.000	0.000	0.000	798.900
		0.920	-0.041	-0.510	0.000	0.000	0.000	0.380
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
8	CHO	0.000	-133.600	220.400	0.000	0.000	0.000	0.000
		0.000	0.000	1.738	0.000	0.000	0.000	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
9	CCOO	241.700	0.000	277.000	0.000	312.500	0.000	0.000
		0.000	0.000	0.326	0.000	0.000	0.000	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
10	CH ₂ O	-17.530	-129.400	0.000	0.000	13.400	0.000	0.000
		-0.712	-0.041	0.000	0.000	-0.396	0.000	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
11	NH ₂	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
12	CH ₂ NH	0.000	-129.300	92.970	0.000	0.000	0.000	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
13	CH ₂ N	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
14	ANH ₂	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
15	Pyr	0.000	0.000	0.000	0.000	212.500	0.000	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.105	0.000	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
16	CH ₂ CN	0.000	-210.300	0.000	0.000	0.000	0.000	380.800
		0.000	0.167	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
17	COOH	0.000	-224.600	-248.100	0.000	0.000	0.000	0.000
		0.000	-0.723	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
18	CCl	-15.230	0.000	154.600	-129.300	0.000	0.000	0.000
		1.532	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
19	CCl ₂	0.000	74.000	-58.450	0.000	0.000	-131.700	0.000
		0.000	1.064	1.549	0.000	0.000	0.000	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
20	CCl ₃	0.000	180.000	127.500	0.000	0.000	-77.130	0.000
		0.000	0.519	2.681	0.000	0.000	6.007	0.000
		0.000	-0.797	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
21	CCl ₄	0.000	121.400	97.700	337.400	168.900	240.400	384.000
		0.000	0.000	0.653	0.000	0.000	0.000	-0.032
		0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000

		15	16	17	18	19	20	21
		Pvr	CH ₂ CN	COOH	CCl	CCl ₂	CCl ₃	CCl ₄
1	CH ₂	273.800	559.000	664.100	264.300	101.200	103.100	-12.650
		0.176	0.454	1.317	0.258	-0.847	-0.124	0.045
		0.000	0.000	-4.904	-0.414	0.000	-1.818	0.336
2	C=C	0.000	294.400	186.000	-135.300	-15.950	-26.140	148.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	1.216	0.124	0.924
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3	ACH	99.330	198.300	537.400	49.150	-195.100	-181.600	-57.830
		0.283	0.960	0.000	1.656	-0.141	0.114	-0.351
		1.530	1.398	0.000	-2.346	0.000	0.000	-1.284
4	OH	311.800	77.890	61.780	194.700	230.700	112.800	415.300
		2.405	-0.433	0.000	0.546	-3.591	1.955	1.391
		9.000	0.000	0.000	0.000	0.000	8.077	9.000
5	CH ₃ OH	491.800	-6.177	-321.200	-45.130	-88.720	-138.600	-36.750
		-2.773	-0.378	-1.116	-0.126	-0.018	0.433	-0.020
		0.000	0.000	0.000	0.105	-3.794	-0.291	0.840
6	H ₂ O	472.300	338.400	8.621	527.000	596.400	674.500	705.500
		1.336	1.900	-1.709	1.416	3.071	0.000	2.540
		1.756	-0.206	6.413	0.000	0.000	0.000	0.000
7	CH ₂ CO	170.000	387.500	230.000	194.400	-285.700	-252.000	-49.290
		0.000	0.044	0.000	-0.974	-0.015	1.399	0.436
		0.000	0.000	0.000	0.000	-1.678	-6.332	4.367
8	CHO	0.000	0.000	0.000	227.300	0.000	0.000	0.000
		0.000	0.000	0.000	-3.680	0.000	0.000	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
9	CCOO	0.000	346.500	557.900	0.000	-142.800	-222.500	46.320
		0.000	0.113	1.377	0.000	-0.669	0.248	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	-0.291	1.833	0.000
10	CH ₂ O	0.000	0.000	286.600	156.200	-64.570	-241.800	188.700
		0.000	0.000	0.000	0.000	-0.661	-0.431	-1.081
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.410	1.659
11	NH ₂	0.000	0.000	0.000	571.800	0.000	0.000	42.360
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
12	CH ₂ NH	612.100	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-14.720
		6.987	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
13	CH ₂ N	0.000	0.000	0.000	0.000	-207.700	-403.900	-248.300
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.049	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
14	ANH ₂	0.000	-187.100	0.000	0.000	0.000	0.000	809.900
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-4.505
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
15	Pvr	0.000	64.570	0.000	0.000	-272.000	-119.900	-162.700
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.879	-0.021
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
16	CH ₂ CN	23.650	0.000	0.000	0.000	0.000	-81.430	-61.770
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.432
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.386
17	COOH	0.000	0.000	0.000	113.700	-73.880	56.260	148.300
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-1.041	-0.708
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
18	CCl	0.000	0.000	447.800	0.000	-95.080	-106.600	42.600
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
19	CCl ₂	367.500	0.000	617.300	108.100	0.000	0.000	-50.420
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.459
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
20	CCl ₃	-37.940	126.000	455.600	145.100	0.000	0.000	-24.810
		-0.276	0.797	1.316	0.000	0.000	0.000	-0.028
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.065
21	CCl ₄	323.600	495.200	500.300	35.100	141.900	47.170	0.000
		-0.032	0.770	1.533	-0.141	0.260	-0.058	0.000
		0.000	1.477	0.000	0.000	0.000	-0.130	0.000

ANNEXE VI : FONCTION DE TRANSFERT $a = f(n)$ UTILISEES DANS LES RESEAUX DE NEURONES

Nom de la fonction	Relation d'entrée/sortie	Icône	Nom Matlab
seuil	$a = 0 \quad \text{si } n < 0$ $a = 1 \quad \text{si } n \geq 0$		hardlim
seuil symétrique	$a = -1 \quad \text{si } n < 0$ $a = 1 \quad \text{si } n \geq 0$		hardlims
linéaire	$a = n$		purelin
linéaire saturée	$a = 0 \quad \text{si } n < 0$ $a = n \quad \text{si } 0 \leq n \leq 1$ $a = 1 \quad \text{si } n > 1$		satlin
linéaire saturée symétrique	$a = -1 \quad \text{si } n < -1$ $a = n \quad \text{si } -1 \leq n \leq 1$ $a = 1 \quad \text{si } n > 1$		satlins
linéaire positive	$a = 0 \quad \text{si } n < 0$ $a = n \quad \text{si } n \geq 0$		poslin
sigmoïde	$a = \frac{1}{1+\exp^{-n}}$		logsig
tangente hyperbolique	$a = \frac{e^n - e^{-n}}{e^n + e^{-n}}$		tansig
compétitive	$a = 1 \quad \text{si } n \text{ maximum}$ $a = 0 \quad \text{autrement}$		compet

ANNEXE VII : POIDS ET BIAIS DES NEURONES DE LA COUCHE CACHEE ET DE LA COUCHE DE SORTIE DU RESEAU R 9-25-3* - CAS DU SAUMON

	Eau	Saumon	Chlorure de sodium	Chlorure de potassium	Acide Acétique	Acide Citrique	Acide Ascorbique	HCl	NaOH	Biais				pH	a _w	FI
CC1	184,732	143,203	-156,802	-100,891	176,517	-6,143	-93,689	75,408	-22,063	2,695			CC1	-9,109	61,965	-53,209
CC2	71,164	55,926	-51,485	-49,059	-59,236	-42,770	-60,033	31,223	-25,126	1,648			CC2	-61,981	0,275	-0,264
CC3	-30,297	29,534	-2,648	-2,580	-217,430	-123,499	-75,529	-9,993	49,210	-2,468			CC3	-4,399	0,230	0,827
CC4	74,072	53,282	-51,696	-49,275	-59,841	-43,421	-60,298	29,028	-25,153	1,675			CC4	61,746	-0,181	0,311
CC5	213,125	228,487	-31,973	-26,856	-217,596	-252,753	-166,581	10,000	48,552	0,746			CC5	-0,921	-0,369	-0,023
CC6	19,659	18,569	-10,539	-10,442	-0,404	-0,004	-0,218	3,625	3,516	0,145			CC6	0,293	0,884	-0,949
CC7	3,031	15,505	-1,888	-0,700	1,333	-0,381	0,302	-5,702	-232,428	46,389			CC7	0,054	0,166	-0,224
CC8	1,041	1,331	8,583	-9,840	-31,161	44,182	-7,954	15,269	13,180	74,014			CC8	-34,930	-2,599	6,502
CC9	-12,491	5,710	1,160	1,182	-8,314	-7,121	-4,071	-4,439	2,186	-2,096			CC9	14,442	-0,125	-0,182
CC10	29,846	22,298	40,551	18,661	252,877	77,583	61,086	-3,144	-12,803	2,414			CC10	-36,804	11,383	-7,355
CC11	1,804	-3,944	2,452	3,725	80,614	-91,547	-109,537	-11,575	-37,883	52,491			CC11	-0,243	-0,127	0,030
CC12	15,775	15,641	-85,472	-84,537	-0,787	-0,013	-0,703	36,879	33,191	78,419			CC12	0,005	0,349	-0,334
CC13	-68,153	-69,050	-163,268	-83,716	-4,728	-11,409	-8,063	9,433	-7,595	-3,929			CC13	14,580	59,738	-95,814
CC14	-33,774	-67,693	-249,448	114,297	-52,147	-3,317	-31,855	121,171	91,557	9,661			CC14	-0,048	0,293	-0,270
CC15	36,963	-32,046	0,375	0,332	-0,286	-1,075	-0,385	-0,931	0,581	1,416			CC15	10,753	0,857	-1,351
CC16	152,861	175,459	-156,927	-100,979	176,497	-6,148	-93,764	75,453	-22,075	2,630			CC16	9,202	-61,991	53,184
CC17	177,706	149,846	-109,876	-98,461	-87,910	-115,062	-65,673	-88,652	10,255	27,674			CC17	0,368	0,137	0,017
CC18	62,259	63,454	-76,685	-52,197	2,303	-12,516	-4,070	-27,385	2,627	-3,288			CC18	0,141	0,170	-0,300
CC19	-19,659	-57,032	4,842	3,938	-1,214	1,536	0,511	-10,141	-11,996	-3,662			CC19	-25,604	-71,259	69,578
CC20	105,988	130,757	6,454	5,788	282,031	261,386	89,584	-2,645	-66,197	5,244			CC20	-170,979	-2,697	-4,391
CC21	217,069	207,117	-11,308	-9,809	-145,815	-140,244	-132,703	-54,724	20,409	0,317			CC21	1,067	0,302	-0,012
CC22	20,380	-17,577	-15,031	-13,961	-1,278	-0,858	-0,288	-0,840	-1,556	-0,850			CC22	-0,132	7,177	-7,526
CC23	39,041	43,392	-43,161	-32,338	32,716	40,127	164,778	565,814	1,243	14,001			CC23	-15,333	94,215	-81,801
CC24	21,093	41,854	44,665	22,050	175,997	41,808	35,442	-8,277	-1,064	4,133			CC24	225,918	-110,099	60,791
CC25	28,940	-26,522	3,555	3,628	182,076	106,149	61,543	18,273	-40,554	1,504			CC25	-5,710	-0,161	0,412
													Biais	26,978	9,902	26,729

ANNEXE VIII : POIDS ET BIAIS DES NEURONES DE LA COUCHE CACHEE ET DE LA COUCHE DE SORTIE DU RESEAU R 9-26-3* - CAS DU POULET

	Eau	Poulet	Chlorure de sodium	Chlorure de potassium	Acide Acétique	Acide Citrique	Acide Ascorbique	HCl	NaOH		Biais			pH	a _w	FI
CC1	20,3904	-0,0222	1,9912	-0,2277	-0,8333	8,9453	-0,5679	1,1262	6,1173		0,2693		CC1	8,7479	2,5143	2,0054
CC2	52,1635	3,4926	-3,4778	-2,3784	-3,0103	-4,9638	0,2844	0,8971	-3,6269		5,2253		CC2	3,8817	0,0177	6,2685
CC3	-0,8095	7,2993	-0,5154	2,1974	-0,5230	4,6899	4,1720	0,1578	-3,6982		6,3737		CC3	2,5721	5,7970	2,4577
CC4	-0,3267	0,2444	-1,3911	0,3355	-2,3348	-4,9865	6,2469	1,2671	2,4127		-0,4532		CC4	0,0666	-8,3823	-4,9993
CC5	41,6668	-0,0384	1,1961	0,2904	3,8795	7,9324	6,3356	7,8138	8,2250		-0,8132		CC5	-6,6053	-6,3356	5,3419
CC6	31,7643	0,2840	0,9195	16,6693	-1,9065	-3,5060	-4,0154	2,5569	5,3761		2,3349		CC6	0,7136	5,6368	1,7417
CC7	-1,1383	-1,1980	-0,1389	13,9669	0,4429	-6,7311	2,9307	1,5973	2,3139		4,9649		CC7	-0,6170	7,0957	-3,3066
CC8	-7,3219	-1,0831	-0,4303	2,1566	0,2871	-1,8203	6,9398	-1,1101	0,0559		1,8960		CC8	-0,2342	-7,0882	-3,1980
CC9	-9,2491	0,0526	-0,0453	1,7790	38,7564	-1,6765	-0,4103	-2,9790	11,5266		10,3065		CC9	-24,4089	2,6849	-0,3069
CC10	-0,3674	2,0088	-2,5224	-0,5586	29,6565	-0,5114	-0,2729	-1,8669	32,9309		0,6075		CC10	-0,4455	-0,7530	-3,2171
CC11	-0,9852	2,1936	2,3655	2,1382	65,2893	-4,3163	0,2463	-1,2763	0,6787		1,4261		CC11	3,2317	-0,1868	0,3906
CC12	0,4856	6,0739	0,7386	3,7109	6,5311	-2,0861	0,1728	-3,2389	0,7384		2,8250		CC12	-0,1852	-0,3314	-6,1988
CC13	-0,2296	-2,7296	3,5408	-3,2692	-7,7156	-5,7725	2,2002	-0,0886	62,4443		-0,3014		CC13	-2,0970	-2,3298	0,0650
CC14	0,2279	-2,3650	6,1469	0,5067	1,7302	-1,1872	17,7951	-0,6082	46,1264		-0,6230		CC14	-0,7993	1,4276	-0,9997
CC15	-0,1787	-0,5352	4,4204	-0,2207	2,0053	11,5878	17,4304	-2,6695	80,6992		2,7308		CC15	-0,2786	-0,1141	6,2429
CC16	-0,1299	-0,9241	25,5763	-0,1906	0,9070	29,8581	0,1646	1,4341	1,5563		9,4174		CC16	0,3765	-1,5699	-0,1870
CC17	-0,9461	-0,8136	4,7421	0,5324	0,7709	1,3307	0,7848	17,5606	-13,2329		2,0426		CC17	8,3264	0,5591	1,2617
CC18	-0,1306	-0,1471	19,6189	0,8259	19,7713	0,6658	0,8420	45,1514	0,4852		3,2831		CC18	-0,3701	0,4139	0,7716
CC19	-3,4683	0,3655	0,0007	2,4610	11,6191	-1,4580	0,6359	-3,3308	1,4284		0,6884		CC19	-0,0175	1,7901	-2,9291
CC20	5,9255	1,1500	20,8280	0,4846	32,4873	-8,8908	36,0492	-2,4297	1,6788		-1,3013		CC20	1,9322	0,7326	0,1207
CC21	-6,8928	1,1387	-0,6955	-0,3064	6,3543	-1,5894	28,5282	-7,2132	1,7712		-0,1001		CC21	1,0203	5,8546	0,3580
CC22	-6,7590	0,3671	-1,8418	1,5206	-3,0237	-14,3096	60,9210	-3,5619	1,8461		5,7747		CC22	0,2157	-1,6621	-1,5319
CC23	0,0670	0,2299	-0,9221	3,3860	9,6620	10,3147	8,9169	-24,7713	2,7119		1,9582		CC23	-2,3901	0,4743	0,4203
CC24	6,5480	18,0301	-1,0766	0,0628	24,3085	1,4660	-6,3658	0,9319	0,3581		3,0577		CC24	0,7558	-5,4739	2,0070
CC25	0,4072	5,0737	-1,0432	-0,1113	-3,1757	4,0445	3,2641	3,0103	4,3693		1,5602		CC25	2,9607	0,4067	-7,6653
CC26	1,6376	16,6112	-1,5225	0,3582	-3,0635	-0,2631	5,3822	2,3258	-4,9709		24,8078		CC26	0,1638	-1,4762	1,0579
													Biais	4,8278	2,1853	-2,1639

ANNEXE IX: POIDS ET BIAIS DES NEURONES DE LA COUCHE CACHEE ET DE LA COUCHE DE SORTIE DU RESEAU R 9-35-3* - CAS DU CABILLAUD

	Eau	Cabillaud	Chlorure de sodium	Chlorure de potassium	Acide Acétique	Acide Citrique	Acide Ascorbique	HCl	NaOH	Biais			pH	a _w	FI
CC1	-0,4920	-0,3116	6,2214	0,3931	-0,0523	0,0636	-1,8185	0,0459	27,4942	2,3105		CC1	-3,3562	2,8073	-5,5750
CC2	-1,9784	0,1050	6,2037	-1,2987	0,4727	0,0158	6,3872	0,0824	-3,1506	3,4622		CC2	10,4224	-2,3575	-4,3566
CC3	0,5933	0,0924	1,3345	-1,0040	0,0915	0,1492	2,0688	-0,0405	-2,5970	10,4994		CC3	7,6275	8,0755	-16,1222
CC4	0,4470	0,0159	1,2282	0,6597	0,2838	-0,1082	0,5450	0,0598	22,0110	0,2352		CC4	1,4755	0,6227	-1,2683
CC5	-0,2106	0,0711	0,4195	1,4140	-0,0117	0,9341	-1,7316	0,1639	22,0126	15,5343		CC5	-19,8918	-3,6282	-2,4003
CC6	-0,9229	-0,4890	0,3956	3,0045	1,9494	0,5759	6,5185	-0,0071	5,9096	-0,5600		CC6	1,2580	0,0284	-0,4288
CC7	-1,9950	0,3836	7,2602	1,3552	13,6541	1,3733	1,1642	0,3431	5,5102	-0,2717		CC7	1,9320	0,3134	10,3002
CC8	-1,8212	1,1717	5,9199	21,5929	11,3436	3,6314	0,4159	-0,8265	-2,1747	0,6012		CC8	9,0435	-52,0460	29,6969
CC9	-0,6411	0,3976	1,8131	17,1822	2,1529	1,5768	-2,4210	0,1355	2,0934	0,7311		CC9	-5,5447	8,9248	-32,6489
CC10	-1,0214	0,8457	0,0304	7,2922	2,3877	9,4919	-2,1414	-1,2730	5,7578	12,3911		CC10	2,9541	4,0115	2,5887
CC11	-0,1259	2,2791	-1,7327	10,9367	2,0584	1,5764	0,4466	-1,8663	-0,3222	9,5680		CC11	13,4488	28,1993	-1,1540
CC12	-1,9587	0,3064	0,1109	0,5283	3,5664	1,5855	0,1725	-1,4483	0,3908	1,8957		CC12	1,0473	0,7300	-2,8943
CC13	-1,5261	3,2092	0,1586	-0,6043	2,7090	1,1995	-0,0503	-0,8174	-0,0487	1,7068		CC13	-1,5286	-0,4051	7,8458
CC14	-0,2698	1,8240	0,0365	-0,2829	-0,2524	5,8471	-0,6045	1,6020	1,6207	1,3939		CC14	-1,2654	-3,4176	0,2513
CC15	0,6605	8,7291	0,0165	1,8545	-0,9411	1,0823	0,1252	1,2701	1,0604	-10,8921		CC15	7,8276	-1,8763	-0,1432
CC16	-1,7555	4,4989	0,0083	1,2272	-1,2553	-1,8664	9,6352	0,2530	1,0439	7,3728		CC16	-0,2276	-2,9357	-5,5494
CC17	0,0201	2,6232	0,0468	3,8625	-1,1186	0,0480	7,9315	0,0320	-0,8094	1,3024		CC17	-3,2116	0,4372	-0,3355
CC18	2,6075	4,0406	0,1428	0,1620	1,5378	0,9827	-1,2245	-0,0170	0,1444	9,0914		CC18	-11,4056	0,5227	0,0009
CC19	-0,7740	10,7534	-0,0562	0,5806	-1,1387	1,4123	-1,0705	-0,0707	0,2287	11,8353		CC19	-0,2246	-5,0165	0,2387
CC20	-0,7972	1,5015	0,5370	0,3603	-4,0844	0,7749	3,1198	0,1131	0,0724	19,1049		CC20	7,2534	20,0650	0,1647
CC21	-0,0745	2,5902	0,0084	0,0766	1,8437	1,3702	4,4274	-0,0584	-0,0183	1,4321		CC21	12,4857	-4,5881	-0,2057
CC22	-0,2382	1,7832	-0,0240	-0,3784	-7,7235	0,0195	2,7919	0,0084	0,0039	2,7517		CC22	-1,2333	-0,2775	0,6496
CC23	-0,4855	1,2195	-0,0014	-0,0264	0,1420	0,0360	15,0859	0,3144	0,0748	1,9631		CC23	-6,2193	-0,1757	-0,1542
CC24	-0,5795	7,2525	0,0410	-0,6032	0,2597	23,8418	5,9343	0,0743	0,1661	1,9918		CC24	-0,1952	2,1537	1,4543
CC25	0,4317	6,1744	-0,0636	-0,7164	0,0482	18,8219	19,1802	0,1906	-0,0616	2,7077		CC25	0,1509	-4,0422	4,0603
CC26	-0,1503	0,9788	0,0074	-0,3962	-0,1149	-1,4751	20,6705	10,5916	0,7579	0,6201		CC26	3,7318	0,6504	-3,4571
CC27	-0,1523	-0,4454	0,1241	-0,8181	-0,0199	-1,0621	-2,7483	8,1320	0,0525	0,6308		CC27	-0,1107	0,3542	0,6340
CC28	0,1226	-1,7536	-0,0152	1,3256	0,0652	47,2400	-2,2960	2,4010	0,0583	11,6212		CC28	1,3103	2,7135	-3,2962
CC29	0,0603	1,1745	0,1952	0,8322	0,1863	41,4596	3,4726	2,1025	0,0356	4,5647		CC29	-0,4535	1,0593	12,3705
CC30	-0,3975	-0,4717	-1,2201	-0,0676	-0,0778	12,9647	4,4691	-0,8591	0,0318	9,5561		CC30	-0,2848	0,3806	0,4572
CC31	-0,2016	2,8503	-1,8280	-0,0303	0,7081	4,3464	2,4624	-2,8752	0,0210	2,0569		CC31	-0,5916	4,3250	-7,3086
CC32	-0,2234	1,2580	-0,4772	-0,1392	0,0803	-9,7352	7,7925	0,5746	0,0287	0,4621		CC32	-19,3079	-2,6156	-11,7381
CC33	-0,8879	9,3514	-0,1245	-0,0712	0,2303	22,2649	5,2488	-3,4922	0,1073	-2,0334		CC33	3,1994	0,6453	0,5454
CC34	-0,5053	9,6726	-0,2979	0,0819	0,0646	31,5107	0,0943	3,3825	-0,0517	11,4328		CC34	0,7000	1,1751	6,6645
CC35	-0,7655	3,9573	-2,1556	-0,1464	-0,0943	-2,3196	0,0911	15,6672	0,3490	14,3053		CC35	-0,5073	0,3940	0,4785
												Biais	5,1162	1,7509	-1,4566

ANNEXE X : POIDS ET BIAIS DES NEURONES DE LA COUCHE CACHEE ET DE LA COUCHE DE SORTIE DU RESEAU R 9-22-3* - CAS DE L'EMMENTAL

	Eau	Emmental	Chlorure de sodium	Chlorure de potassium	Acide Acétique	Acide Citrique	Acide Ascorbique	HCl	NaOH	Biais			pH	aw	FI
CC1	50,4095	4,6135	-3,7905	-1,8008	-3,0732	1,0582	0,4186	0,3688	-1,0506	2,1489		CC1	18,9706	1,4087	6,8671
CC2	19,2827	4,3099	20,7064	-0,3725	-2,5631	0,8570	0,0551	2,3273	-0,0858	1,2687		CC2	-1,6950	-6,9970	15,1354
CC3	-1,0161	1,5438	7,9447	-3,9428	-0,3340	18,7582	0,0804	1,9992	2,4276	3,0673		CC3	-0,7370	7,9260	0,2517
CC4	-0,9884	-2,2150	0,5840	-1,7294	-0,1349	13,8154	-0,4119	0,8135	0,7428	7,4821		CC4	-9,4947	2,9086	-31,3517
CC5	1,0035	3,3703	0,7358	0,6635	2,1063	7,3649	-0,3275	-3,0278	-0,1685	3,9972		CC5	-7,4323	4,5593	1,5972
CC6	-3,1005	-0,2437	29,7223	-3,5473	0,0693	5,3423	0,8788	1,2542	-0,1386	0,9513		CC6	3,0258	-16,1633	3,1000
CC7	0,0661	-0,0368	37,3488	-1,2980	-0,6655	-6,9758	1,2893	2,2025	-0,6476	0,6745		CC7	-0,0880	4,9952	-0,4712
CC8	-5,1737	-3,3194	10,4614	-0,6115	1,2824	2,4541	1,8630	3,4590	-1,1689	5,2130		CC8	0,5332	3,8109	-3,2386
CC9	15,3535	-3,7211	7,3652	2,0204	0,4484	0,9536	0,3459	5,7769	0,1432	0,7541		CC9	-1,5694	-2,2120	-0,1708
CC10	-2,4270	0,1287	-15,0250	2,2915	-1,6424	2,7951	-0,4714	1,9986	-2,6499	1,7752		CC10	-2,0315	-7,0951	-1,0866
CC11	-1,0371	-0,4336	-4,1146	-1,8695	0,0446	1,1902	-0,3070	-3,5442	-0,8104	3,7561		CC11	3,0467	-2,0174	0,2863
CC12	2,3918	1,0141	-1,2949	-0,2030	16,6797	9,2263	2,1588	-3,6306	-0,8718	2,0330		CC12	0,6474	-1,7611	-1,9782
CC13	2,3834	-3,3360	11,2968	-1,4143	6,6345	2,2763	43,2759	-1,3967	-0,4769	1,5613		CC13	-0,7707	0,7199	10,3960
CC14	-1,2508	-6,6654	11,4073	-1,1844	0,5825	3,2622	16,3188	-2,4001	0,1558	2,4372		CC14	0,7805	3,4685	0,8795
CC15	-1,3708	-4,6702	1,5543	14,3959	0,6456	4,8552	-1,2550	-1,4878	0,0963	20,1298		CC15	-1,7511	0,0454	-2,5550
CC16	-1,2653	-0,8773	1,8884	13,6992	58,2723	4,0725	-1,1727	2,8669	0,5751	9,3763		CC16	4,4695	-3,2112	2,4541
CC17	-2,8566	-1,5428	0,9765	4,9778	56,7659	-0,0096	6,6156	-2,4337	0,0321	1,7504		CC17	0,5898	3,3355	7,3173
CC18	1,7894	-1,5614	1,1292	-0,2956	18,9068	-0,0001	9,6467	10,1374	-1,3906	4,8978		CC18	-0,0881	-2,6763	0,4711
CC19	-5,1778	7,3040	7,0123	-0,1743	8,8070	1,6309	3,7858	3,8823	-0,3784	4,1802		CC19	1,7322	-1,6630	1,6563
CC20	-0,4199	-1,2389	14,0763	4,2139	-32,5436	0,7724	5,3213	-1,2589	0,1575	1,1415		CC20	-2,9425	1,8325	1,2567
CC21	4,5169	0,4013	5,2963	4,7423	-0,9761	0,1099	7,1390	-1,2682	0,8607	-0,0747		CC21	-11,8728	0,3149	-2,4903
CC22	5,4931	3,1711	-1,7273	2,0372	0,4253	0,2810	0,6255	0,7702	-1,7782	5,3104		CC22	0,2419	-0,6175	2,8138
												Biais	2,8664	3,8250	-3,3461

Résumé : Le développement de simulateurs de procédés alimentaires est limité par le manque d'outils permettant de prédire les propriétés physicochimiques (pH , a_w , E_h) dans les aliments. Les aliments sont généralement des milieux très complexes contenant un nombre élevé de constituants (eau, solvants organiques, solides dissous, gaz dissous, espèces ioniques, macromolécules), et ces propriétés sont essentielles pour caractériser leur qualité technologique, sanitaire et organoleptique. Cependant, elles évoluent au cours d'un procédé de transformation ou de conservation. La prédiction de ces propriétés physicochimiques passe par la détermination de potentiels chimiques

Une approche de modélisation basée sur la thermodynamique est utilisée pour prédire l'évolution du pH et de l' a_w de produits carnés et produits laitiers dans certaines conditions rencontrées en industrie alimentaire. En s'appuyant sur le modèle ULPDHS développé par Achard en 1992 pour les milieux liquides, ce travail a nécessité la création de molécules fictives à ayant le même comportement que les aliments modélisés. La cohérence entre les données expérimentales et les données prédites est satisfaisante, le modèle thermodynamique permet de prédire correctement le pH et l' a_w des différents milieux étudiés. Cependant l'intégration du modèle thermodynamique dans un simulateur de procédé nécessite la création d'un réseau de neurone mimétique du modèle thermodynamique. En conséquent a été développé un réseau de neurones dont les sorties sont identiques aux sortie du modèle thermodynamique. Ainsi il est possible d'intégrer les résultats du modèles thermodynamique dans un simulateur de procédé sans trop rallonger les temps de simulations. Les résultats obtenus dans ce travail peuvent être une aide importante à la formulation de nouveaux produits. Le modèle étant entièrement prédictif, il est possible de déterminer l'effet d'une modification de composition de l'aliment sur le pH et l' a_w .

Mots clés : produits carnés, produits laitiers, pH , Activité de l'eau, modèle thermodynamique, réseau de neurones

Abstract : The development of food process simulators is actually limited by absence of tools that can predict de evolution of the physical-chemical properties (pH , a_w , E_h) in food. Food are generally multicomponent medias (including water, organic solvents, dissolved solids, dissolved gases, ionic species, macromolecules), and these properties are essential to characterize technological, sanitary and organoleptic qualities. However, these physical-chemical properties change during transformation or preservation process. The prediction of these properties requires the determination of chemical potentials

Thermodynamic approach is used to predict pH and water activity of meat and dairy products in different condition encountered in the food industry. Based on the model ULPDHS developed by Achard in 1992 for liquid medias, this work required the creation of fictive molecule who have the same behavior as modeled food. Consistency between the experimental data and the predicted data is very satisfactory, the thermodynamic model correctly predict the pH and a_w of different products studied. The integration of the thermodynamic model in a process simulator requires the creation of a mimetic neural network. Therefore, was developed a neural network whose outputs are identical to the output of the thermodynamic model. So it is possible to integrate the results of thermodynamic models in a process simulator without too lengthen the time simulations. The results obtained in this work can be an important aid to the formulation of new products. The model is completely predictive and it is possible to determine the effect of a change in the composition of the feed on the pH and a_w .

Keywords: meat products, dairy products, pH , water activity, thermodynamic model, neural network